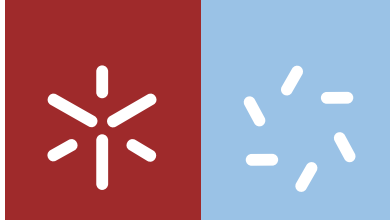


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Ricardo José Silva Lima

**Novas membranas poliméricas compósitas
para a remoção de poluentes químicos
da água**

outubro de 2016



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Ricardo José Silva Lima

**Novas membranas poliméricas compósitas
para a remoção de poluentes químicos
da água**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Ciências do Ambiente
Ramo em Energia

Trabalho realizado sob orientação do
Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez
e do
Doutor João Nunes-Pereira

Agradecimentos

A realização desta tese resultou de um trabalho intenso, muita pesquisa e muitas horas de escrita e leitura, que me permitiram atingir os objetivos estipulados no início do ano. Para a realização deste trabalho, etapa a etapa, houve pessoas que foram extremamente importantes para que a finalização do mesmo fosse possível.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, o Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez, por aceitar a orientação neste projeto e por todo o tempo que disponibilizou para partilhar o seu conhecimento científico para que o trabalho decorresse sem problemas.

Agradeço imenso ao meu coorientador, o Doutor João Nunes-Pereira, que foi um verdadeiro orientador durante todo o ano e um verdadeiro amigo, agradeço toda a sua experiência que partilhou comigo e dedicação para me colocar no caminho certo e ajudar a enfrentar os desafios com que me deparava durante todo este processo, como também o vasto tempo disponibilizado, dedicação e confiança no meu trabalho.

Agradeço à Professora Doutora Maria Gabriela Botelho pela permissão da utilização do laboratório de química, partilha de conhecimento e pelo apoio que prestou durante as experiências, bem como os conselhos e sugestões para que as experiências decorressem de forma correta.

Agradeço também ao Grupo de investigação ESM (*Electroactive Smart Materials*) pela oportunidade de poder trabalhar com excelentes profissionais, partilhando conhecimento na hora de trabalho e companhia na hora de repouso, e aproveito para agradecer a alguns elementos em particular pelo importante apoio direto prestado

Não podia deixar de agradecer à peça fundamental de todo este percurso, a minha esposa Ricardina Costeira, por me ter incentivado a ganhar coragem para iniciar esta caminhada, apoiado nas horas difíceis, conseguindo auxiliar-me para terminar esta etapa da minha vida com ânimo e otimismo. Espero continuar com ela ao meu lado nos desafios que se avizinham!

Um agradecimento especial a todos os meus amigos com quem partilhei todos os momentos, bons e maus, nos quais me tentaram ajudar a ultrapassar e seguir em frente.

Por último agradeço a toda a minha família, especialmente aos meus pais, aos meus sogros e aos meus irmãos, de um modo particular ao meu irmão Daniel que me passou imenso conhecimento científico, essencial para poder concluir algumas unidades curriculares.

Resumo

O consumo de água com concentrações flúor (F^-) fora dos níveis aconselhados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) pode culminar no aparecimento de doenças graves como fluoroses dentária ou óssea atrasos cognitivos em crianças. Por este motivo a OMS aconselha os limites de concentração de flúor entre 0.5 e 1.0 mg/L para águas de consumo Humano.

As membranas poliméricas têm vindo a ser alvo de investigação como possível solução para a remoção de contaminantes químicos e produção de água potável, no entanto os sistemas existentes no mercado apresentam alguns inconvenientes como o elevado custo e a baixa eficiência. Nesse sentido o poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) e os seus copolímeros têm vindo a ser explorado como uma alternativa viável para a produção destes sistemas devido à sua estabilidade térmica e mecânica e resistência química. A incorporação de partículas adsorventes específicas nas suas estruturas apresenta-se também como uma alternativa de futuro para desenvolver sistemas de purificação de água eficazes.

Deste modo, estudou-se a capacidade de remoção de F^- de meios aquosos por parte de partículas de gibbsite (GIB), bayerite (BAY), zeólitos (NaY), montmorillonita (MMT) e hidroxiapatita (HA), bem como a influência de parâmetros como concentração, tempo de reação, temperatura e pH na eficiência da remoção. As partículas com melhor taxa de remoção de F^- (MMT e HA) foram posteriormente imobilizadas em matrizes de poli(flúoreto de vinilideno - hexafluorpropileno) (P(VDF-HFP)) e produzidas membranas porosas para sistemas de filtração. Procedeu-se à caracterização da morfologia, porosidade, estrutura, fluxo e permeabilidade das mesmas, como também da sua eficiência de remoção de F^- em meio aquoso. As taxas mais elevadas de ~35 e 70 % foram obtidas para membranas de MMT/P(VDF-HFP) e HA/P(VDF-HFP) respetivamente.

Os resultados globais obtidos demonstram que estes materiais são adequados para produzir sistemas de purificação de água versáteis ajustáveis aos níveis de contaminação existentes, como também aos níveis de descontaminação pretendidos.

Abstract

Water consumption with fluorine (F^-) concentrations outside the levels recommended by the World Health Organization (WHO) may result in the appearance of serious diseases, such as dental and bone fluorosis and cognitive delays in children. For this reason, the WHO recommends the limits of fluorine concentrations between 0.5 and 1.0 mg/L in drinking water.

Polymeric membranes have been explored as a possible solution for the removal of chemical contaminants and producing potable water, however the existing systems present several drawbacks, such as high costs and low efficiency. Accordingly, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its copolymers have been explored as a viable alternative for the production of these systems, due to their thermal and mechanical stability and chemical resistance. The incorporation of specific adsorbent particles in their structure is also presented as a future alternative to develop effective water purification systems.

Thus, it was studied the fluoride removal capacity of aqueous media by particles such as gibbsite (GIB), bayerite (BAY), zeolite (NaY), montmorillonite (MMT) and hydroxyapatite (HA), as well as the influence of parameters such as concentration, reaction time, temperature and pH on removal efficiency. The particles with improved removal rate of F^- (MMT and HA) were subsequently immobilized into matrices of poly(vinylidene fluoride - hexafluoropropylene) (P(VDF-HFP)) and were produced porous membranes for filtration systems. It was performed the characterization of the morphology, porosity, structure, flux and permeability of the membranes, as well as its F^- removal efficiency in an aqueous medium. The highest rates of ~35 and 70 % were obtained for membranes of MMT/P(VDF-HFP) and HA/P(VDF-HFP) respectively.

The overall results show that these materials are suitable for producing versatile water purification systems, adjustable to the existing levels of contamination, as well as to the desired level of decontamination.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Índice de figuras	xi
Lista de tabelas	xiii
Lista de símbolos e abreviaturas	xv
1. Introdução	1
1.1 Motivação	3
1.2 Enquadramento	3
1.3 Objetivos	8
2. Estado da Arte	9
2.1 Adsorção de flúor	11
2.2 Membranas	12
2.3 Tipos de filtração	14
2.4 Polímeros em membranas	15
2.5 Poli(fluoreto de vinilideno) utilizado para filtração	16
3. Procedimentos Experimentais	19
3.1 Preparação de soluções	21
3.1.1 Solução padrão de flúor	21
3.1.2 Solução de calibração e lavagem do eletrodo seletivo de fluoretos	21
3.2 Estudo da capacidade adsorção de diferentes partículas adsorventes	22
3.3 Estudo da capacidade de absorção em função de diferentes parâmetros	24
3.3.1 Efeito da massa de adsorvente	24
3.3.2 Efeito do tempo de reação	24
3.3.3 Efeito do pH.....	24

3.3.4 Efeito da temperatura.....	24
3.4 Preparação das membranas compósitas	25
3.5 Caracterização das membranas	26
3.5.1 Espectroscopia eletrónica de varrimento	26
3.5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada	29
3.5.3 Porosidade.....	30
3.5.4 Fluxo e permeabilidade.....	31
3.6 Estudo da eficácia das membranas na remoção de flúor	33
4. Apresentação e Discussão dos Resultados	35
4.1 Capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes	37
4.2 Efeito da concentração, tempo de reação, pH e temperatura.....	38
4.3 Morfologia das membranas e distribuição das partículas adsorventes	42
4.4 Porosidade.....	46
4.5 Fase polimérica	48
4.6 Permeabilidade e Fluxo	50
4.5 Eficiência de remoção de flúor	51
5. Conclusões	55
5.1 Conclusão	57
5.2 Trabalho futuro	58
6. Referências Bibliográficas.....	59

Índice de figuras

Figura 1 – Zonas afetadas por concentrações de flúor acima dos 1.5 ppm no planeta, imagem adaptada de [6].	4
Figura 2 – Ilustração esquemática das fontes de flúor existentes e a sua interação [7].	6
Figura 3 – Doente de fluorose dentária (Índia) [13].	6
Figura 4 – Doentes de fluorose óssea (Índia) [13].	7
Figura 5 – Modelo de membrana polimérica [22].	13
Figura 6 – Ilustração dos principais processos de filtração comumente utilizados; imagem adaptada de [29].	14
Figura 7 – Esquema representativo do monómero de fluoreto de vinilideno e a sua polimerização em PVDF [37].	17
Figura 8 – Sistema de membranas WeedZeed™ e a sua evolução ao longo do tempo, com o aumento da sua performance e diminuição de custos; imagem adaptada de [38].	17
Figura 9 – Sistema de membranas comerciais Microza™ usado em Manila, Filipinas; imagem adaptada de	18
Figura 10 – Eléctrodo seletivo do ião fluoreto (Exstik II FL700).	21
Figura 11 – Esquema representativo do procedimento para determinar a eficiência das partículas adsorventes na remoção de flúor.	23
Figura 12 – Esquema representativo do procedimento da preparação das membranas.	25
Figura 13 – Diagrama esquemático de um microscópio SEM [43].	27
Figura 14 – Representação esquemática da interação dos eletrões com a amostra no SEM [43].	28
Figura 15 – Esquema representativo do funcionamento do FTIR-ATR [45].	29
Figura 16 – Esquema representativo do procedimento para cálculo da porosidade através de picnometria de sólidos.	30

Figura 17 – Célula de filtração Advantec Filter Holder UHP-25 utilizada para os testes de fluxo/permeabilidade.	32
Figura 18 – Esquema da montagem experimental usada para os testes de fluxo e permeabilidade.	32
Figura 19 – Ilustração do procedimento para o teste da eficiência de remoção das membranas	34
Figura 20 – Taxa de remoção em função do adsorvente.	37
Figura 21 – Capacidade de remoção de F^- em função da massa de adsorvente.	38
Figura 22 – Taxa de remoção de F^- em função do tempo de reação.	39
Figura 23 – Taxa de remoção de F^- para diferentes pH.	40
Figura 24 – Influência da temperatura na capacidade de remoção.	41
Figura 25 – Imagens de SEM das membranas P(VDF-HFP): a) e b) superfície; c) e d) corte.	42
Figura 26 – Imagens de SEM da superfície e corte das membranas de MMT/P(VDF-HFP) com as seguintes quantidades de MMT: a) a d) 0.05 g; e) a h) 0.1 g; i) a l) 0.2 g.	43
Figura 27 – Imagens de SEM da superfície e corte das membranas de HA/P(VDF-HFP) com as seguintes quantidades de HA: a) a d) 0.05 g; e) a h) 0.1 g; i) a l) 0.2 g.	45
Figura 28 – Porosidade de todas as membranas preparadas.	47
Figura 29 – Espectro de FTIR-ATR de todas as membranas processadas.	48
Figura 30 – Percentagem de fase β de todas as membranas poliméricas.	49
Figura 31 – Fluxo em função da pressão para todas as membranas poliméricas.	50
Figura 32 – Taxa de remoção das membranas de P(VDF-HFP) após 1 filtração e de MMT/P(VDF-HFP) após 2, 4 e 6 filtrações.	52
Figura 33 – Taxa de remoção das membranas de P(VDF-HFP) após 1 filtração e de HA/P(VDF-HFP) após 2, 4 e 6 filtrações.	53

Lista de tabelas

Tabela 1 – Exemplos de alguns países que apresentam concentrações elevadas de flúor na água e a respetiva origem.....	5
Tabela 2 – Resumo das partículas adsorventes utilizadas e principais características. .	22
Tabela 3 – Permeabilidade das membranas.	51

Lista de símbolos e abreviaturas

ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> - Modo de reflexão total atenuada
$A_{\alpha/\beta}$	Absorvância
BAY	Bayerita
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Fluorapatita
CaF_2	Fluoreto de cálcio
C_f	Concentração final
C_i	Concentração inicial
Cl^-	Ião cloreto
CO_2	Dióxido de carbono
DMF	N,N-dimetilformamida
F^-	Ião fluoreto
$F(\beta)$	Porcentagem de fase
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> - Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier
GIB	Gibsite
HA	Hidroxapatita
HFP	Hexafluorpropileno
IV	Infravermelho
J_w	Fluxo
$K_{\alpha/\beta}$	Coefficiente de absorção
m	Massa
MF	Microfiltração
MgF_2	Fluoreto de magnésio
MMT	Montmorillonita
M_w	Massa molecular
Na_3AlF_6	Criolita
NaF	Cloreto de sódio
NaY	Zeólito Y
NF	Nanofiltração
NO_3^-	Ião nitrato

NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica
OI	Osmose inversa
OMS	Organização Mundial de Saúde
P(VDF-HFP)	Poli(fluoreto de vinilideno - hexafluorpropileno)
PES	Polietersulfona
PI	Poliamida
PP	Polipropileno
PS	Polisulfona
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
R	Taxa de remoção
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> - Microscopia eletrônica de varrimento
SO ₄ ²⁻	Ião sulfato
T	Temperatura
t	Tempo
T _f	Temperatura de fusão
TISAB	<i>Total ionic strength adjustment buffer</i>
UF	Ultrafiltração
UNICEF	Fundo das nações unidas para a infância
UV	Ultravioleta
VDF	Fluoreto de vinilideno
V _f	Volume final
V _i	Volume inicial
ΔV	Volume
Θ _c	Ângulo crítico
φ	Porosidade

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A motivação para a realização deste trabalho advém do interesse pessoal pelo tema da água em geral. Dada a importância dos recursos hídricos para a existência da vida na Terra a sua preservação é de extrema importância, e por isso a descontaminação destes recursos, por exemplo os que contêm concentrações de flúor acima do aconselhado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), constitui um tema de trabalho aliciante dado o perigo que esta realidade representa para a saúde pública.

A nível profissional, a tentativa de incorporação no mercado de trabalho do tratamento de águas usufruindo dos conhecimentos adquiridos ao longo de todo o percurso académico e utilizando-os na realização de tarefas profissionais, constitui também uma motivação/objetivo pessoal.

Por último, a motivação familiar que resulta de todo o apoio proporcionado pela minha esposa em particular no sentido de alcançar uma valorização profissional que me abra portas no mercado de trabalho.

1.2 Enquadramento

A água e a sua qualidade são uma preocupação cada vez maior para a população mundial, trata-se um recurso essencial para a sobrevivência e desenvolvimento humano e é também importante a nível económico, ambiental e ao nível do desenvolvimento social de comunidades e nações. A qualidade da água é afetada principalmente devido à ação do Homem, e a gestão indevida deste recurso pode culminar na sua contaminação. Para além da ação antrópica, a contaminação pode surgir de forma natural resultante das reações físico-químicas ocorridas nos solo e subsolo. Cerca de 663 milhões de pessoas não têm acesso a água potável, e destas 8 em cada 10 vivem em zonas rurais. Aproximadamente 159 milhões de pessoas utilizam água de lagos e rios sem o tratamento adequado, colocando assim em perigo as suas vidas [1].

Atualmente devido aos sistemas de tratamento e de filtração, cerca de 91 % da população mundial tem acesso a água potável, mas o restante não, sendo a sua incidência maior em África. A escassa disponibilidade de água, a má governação, e as mudanças climáticas são as principais razões para a escassez de água [1].

O Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF) tem apoiado os governos que tentam adaptar-se às mudanças climáticas e inovar de forma a obter boas soluções, tais como bombeamento de água recorrendo à energia solar, aproveitamento de águas

pluviais e minimizando alterações climáticas, em parte provocadas por sistemas que libertam CO₂ através da combustão [1].

Como referido anteriormente, a água é um recurso essencial para a existência de homeostasia no planeta e para o desenvolvimento de vida, porém este recurso contém certos poluentes que podem ser maléficos quando ingeridos pelos seres vivos, como é o caso do flúor quando consumido em quantidades desapropriadas. A origem de flúor nos recursos hídricos pode ser natural, condicionada pelas características locais, essencialmente as condições geológicas e hidrogeológicas, ou pela ação do Homem, essencialmente relacionadas com as suas atividades diárias [2].

Neste sentido a UNICEF tem trabalhado diretamente com governos em países onde a taxa de flúor é superior aos níveis aconselhados pela OMS (1.5 ppm ou mg/L), tais como a Índia, China, Bangladesh, Vietnam [3], em países da África central e Ásia meridional, nos Estados Unidos da América [4] e na América do Sul [5] (figura 1), tentando identificar e monitorizar extrações de águas subterrâneas, ou a céu aberto, onde os níveis sejam superiores aos aconselhados para consumo e promover a mudança dos comportamentos das populações relativamente às suas atitudes e práticas na utilização da água, para assim evitar possíveis doenças provocadas pelo consumo excessivo de flúor [1].

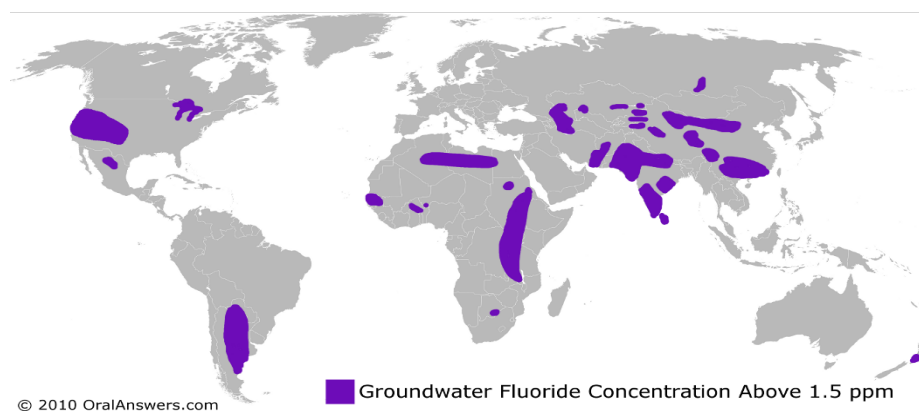


Figura 1 – Zonas afetadas por concentrações de flúor acima dos 1.5 ppm no planeta, imagem adaptada de [6].

A defecação e a libertação de urina a céu aberto continua a ser nos dias de hoje uma problemática para a qualidade da água [1]. Como um dos meios de eliminação do flúor do corpo são as fezes e urina, as águas das chuvas em contacto com estas fezes ou urina promovem a dissolução dos iões fluoreto (F⁻) ficando assim contaminadas e perigosamente disponíveis no solo ou subsolo para captação e consumo humano [3].

O flúor é um elemento facilmente encontrado por toda a crosta terrestre sendo a maior percentagem de origem natural, ocorrendo em forma de fluoretos. Encontra-se

essencialmente em rochas associados a granitos ou a minerais como quartzo, biotite, surgindo na forma de fluoreto de magnésio (MgF), fluoreto de cálcio (CaF_2) e fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. O fluoreto de magnésio é encontrado na sua forma nativa nas rochas sedimentares ou em forma de criolita (Na_3AlF_6) nas rochas ígneas [3, 7].

Os minerais de fluoreto são pouco solúveis em água, apenas são encontrados nas águas quando as condições forem favoráveis à sua dissolução, ou quando altas concentrações de fluoreto são descarregadas para as águas pluviais, provenientes de indústrias, em alguns locais a concentração pode chegar facilmente aos 10 mg/L [3].

Normalmente países com temperaturas médias mais elevadas, ou com historial de vulcanismo, estão associados à existência de recursos hídricos com concentrações de flúor mais altas, na tabela 1 estão descritos alguns deles. O contato da água com as rochas é a principal razão do aumento de F^- nos recursos hídricos. Para além do contato direto com rochas contendo F^- podem existir outros tipos de interações que promovem a dissolução do flúor representadas no esquema da figura 2 [7].

Tabela 1 – Exemplos de alguns países que apresentam concentrações elevadas de flúor na água e a respetiva origem.

País	Fonte	Concentração (mg/L)	Ref.
Argentina	Dissolução a partir de rochas	0.01 – 3.9	[5]
México	Dissoluções em rochas graníticas	0.53 – 6.9	[8]
Camarões	Atividade vulcânica	0.19 – 15.2	[9]
Etiópia	Poços pouco profundos	1.0 – 13.0	
Costa do marfim	Águas subterrâneas	0.01 – 25.0	
Quênia	Atividade vulcânica	0.1 – 57.0	
Tanzânia	Minerais e rochas ricas em F^-	0.002 – 46.0	[10]
Eslováquia	Minerais e rochas ricas em F^-	0.01 – 9.0	
Hungria	Rochas calcárias ricas em F^-	0.00 – 6.2	
Moldávia	Minerais e rochas ricas em F^-	0.01 – 16.2	
Ucrânia	Rochas graníticas ricas em F^-	0.0 – 8.8	[8]
Noruega	Minerais e rochas ricas em F^-	0.0 – 8.2	
Estónia	Minerais e rochas ricas em F^-	0.08 – 6.9	[9]
Polónia	Origem antropogénica	0.3 – 2.4	[8]
China	Minerais e rochas ricas em F^-	2.5 – 11.0	
Estados Unidos (Texas)	Depósitos de cinzas vulcânicas	0.3 – 6.2	

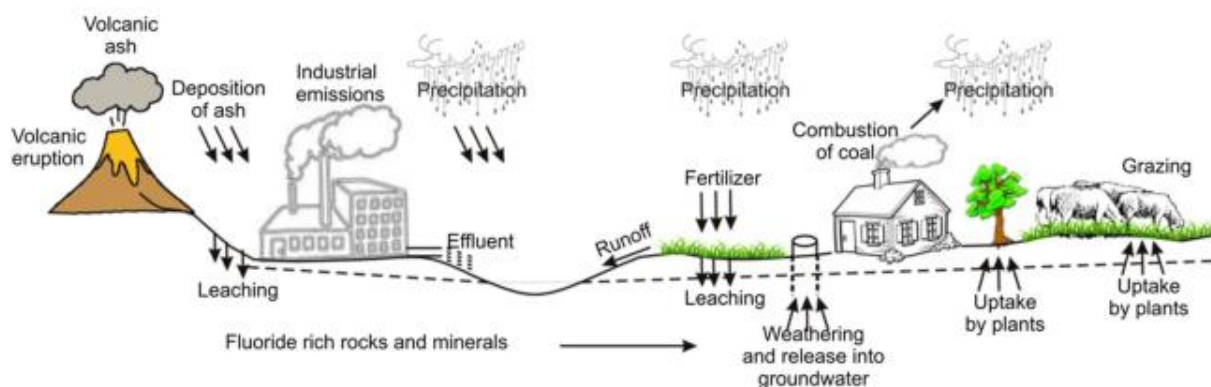


Figura 2 – Ilustração esquemática das fontes de flúor existentes e a sua interação [7].

Na figura 2 podem observar-se as principais fontes de F^- e a sua interação com os recursos hídricos. Na ilustração observa-se que fontes naturais como a atividade vulcânica, ou antrópicas como atividades industriais libertam diretamente grandes quantidades de F^- para os recursos hídricos e para atmosfera, que por sua vez dará origem a chuvas ricas em flúor. Este processo leva à contaminação da vegetação e dos animais que consomem, acabando deste modo por entrara na dieta alimentar do Homem [7].

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) o intervalo aconselhado na ingestão de F^- deverá estar entre 0.5 e 1.5 mg/L, sendo que acima de 1.5 mg/L pode existir risco de contrair doenças, os valores encontrados na natureza podem variar, normalmente de acordo com as condições litológicas, mineralógicas, e económicas do local.

Concentrações abaixo dos 0.5 mg/L são benéficas para a prevenção de cáries dentárias, acima dos 1.5 mg/L aumentam o risco de fluorose dentária (figura 3) e fluorose óssea (figura 4) [11]. O consumo excessivo de flúor pode causar também doenças como o autismo e alterações cognitivas como falta de concentração, falta de memória e redução da dos níveis de inteligência em crianças [4]. Pode levar ao aparecimento de outras doenças como osteoporose, artrite, vários tipos de cancro e infertilidade [12].

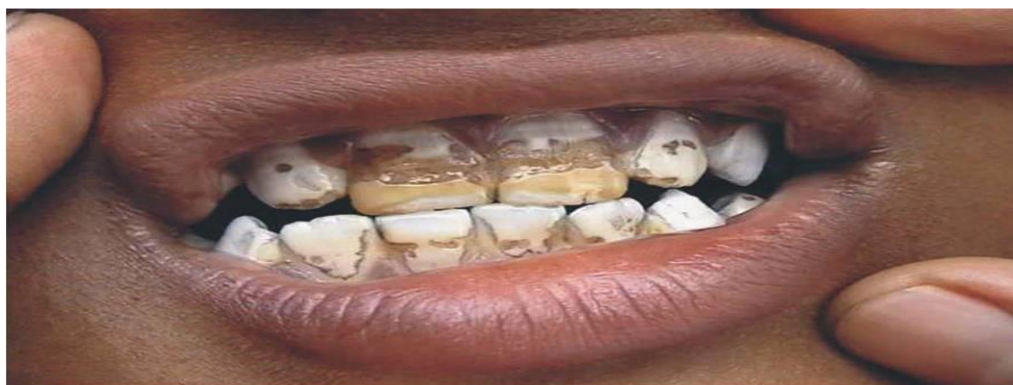


Figura 3 – Doente de fluorose dentária (Índia) [13].



Figura 4 – Doentes de fluorose óssea (Índia) [13].

A fluorose óssea provoca uma alteração da estrutura óssea e ocorre quando os valores ingeridos de F^- se situam entre os 3 e 6 mg/L, estas alterações ocorrem mais rapidamente quando existe um excesso na ingestão de água e quando esta contém uma concentração superior a 10 mg/L [14].

Um estudo concluiu que na Índia e na China o risco de fluoroses óssea e dentária aumenta quando as concentrações de F^- são superiores a 14 mg/L na água, além disso o estudo identificou também o surgimento de doenças como Síndrome de Dawn, má formação congénita e até casos de cancro nos ossos [14]. Outro estudo revelou que na China 46 % das pessoas examinadas sofriam de fluorose dentária, este estudo apenas considera a ingestão de flúor a partir do consumo de água, pois estima-se que a concentração de F^- presente na comida que faz parte da alimentação destes habitantes é superior à concentração presente na água. É também referido que a ingestão igual ou superior a 14 mg de F^- por dia é um comportamento de risco que contribui para o surgimento destas doenças, mas devido às incertezas quanto à concentração de F^- em certas substâncias a concentração limite foi estabelecida entre 3 e 14 mg/dia dependendo da dieta alimentar [14].

1.3 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a produção, caracterização e otimização de membranas poliméricas compósitas para a remoção de flúor da água.

Para concretizar este objetivo foram delineados os seguintes sub-objetivos:

1. Seleção das partículas (adsorventes) com melhor taxa de remoção de flúor em meio aquoso;
2. Estudo do efeito da temperatura, pH, concentração e tempo de reação na capacidade de remoção do flúor;
3. Produção de membranas compósitas de poli(fluoreto de vinilideno - hexafluorpropileno) (P(VDF-HFP)) com as partículas mais eficazes na remoção de flúor;
4. Caracterização das propriedades morfológicas e estruturais das membranas produzidas;
5. Estudo da eficiência das membranas produzidas na remoção de flúor de soluções aquosas.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Adsorção de flúor

A utilização de adsorventes recorrendo a partículas é uma técnica amplamente empregue pela comunidade científica como forma de remover o excesso de flúor presente em recursos hídricos. Estas partículas são capazes de adsorver iões F^- em solução, ou podem também ser incorporadas em membranas, podendo assim ocorrer processos de adsorção e filtração em simultâneo. A adsorção ocorre quando o ião F^- é substituído por outro ião, a eficiência deste processo depende principalmente dos adsorventes. As investigações em redor desta técnica ocorrem com princípio do aperfeiçoamento, a diminuição do custo e tentativa de aumento da sua eficiência. A concentração de flúor pode ditar a eficiência do adsorvente, alguns adsorventes perdem a capacidade de adsorção com a baixa concentração de flúor. Um grande número de partículas foram testadas com a finalidade de remover F^- , contudo a obtenção de bons resultados está dependente da concentração do ião fluoreto que deve ser igual ou superior a 2 mg/L, pois a concentrações abaixo de 2 mg/L grande parte das partículas apresentam baixa eficiência de remoção [15]. Em seguida, são apresentados alguns estudos que reportam o uso de vários adsorventes para a remoção de flúor em meio aquoso.

Num estudo recente, a hidroxiapatita (HA) foi utilizada como adsorvente de F^- , depois de preparada uma solução padrão de cloreto de sódio (NaF) 1 M, foi adicionada 1 g de HA, permaneceu em contacto durante 12 h com agitação a 1000 rpm à temperatura ambiente e com um pH de 7.4, a eficiência máxima registada foi de 89 %, observou-se ainda que o aumento do pH culminava num decréscimo da eficiência de remoção [16].

Partículas de montmorillonita (MMT) também foram alvo de investigação na remoção de F^- , as partículas foram seleccionadas e testadas e verificou-se que as mais eficientes tinham um diâmetro de 75 μm . Para testar sua capacidade de adsorção introduziram-se as partículas de MMT diretamente numa solução padrão de F^- de 3 ppm durante 50 minutos, a uma temperatura de 50 °C e sujeita a uma agitação de 125 rpm. Registou-se uma eficiência máxima de remoção de 97 % para uma quantidade ótima de 7 mg de MMT, a um pH de 2.0. A alteração de parâmetros como o pH, a massa, bem como a presença de aniões como o Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , influenciaram negativamente a eficiência final de adsorção de F^- [17].

Um estudo que empregou zeólitos (NaY) para a remoção de F^- reporta que apesar dos mesmos apresentarem características estruturais excepcionais, como por exemplo uma estrutura microporosa tridimensional com canais bem definidos, elevada superfície de contacto, baixo custo e existirem em grande abundância, são excelentes na troca de

catiões e não de aniões. Contudo, a adição de co-adsorventes, como a mordenite e analcime (compostos de sílica altamente porosa com um sistema de canais bem definidos), anula a carga superficial negativa dos NaY tornando a carga superficial em positiva, para assim permitirem uma adsorção do F^- . Após a preparação de uma solução padrão de 18.3 ppm em flúor (a partir de NaF) adicionaram-se 200 g de adsorvente, a experiência ocorreu com um tempo de contacto de 30 minutos em constante agitação, a temperatura ambiente e pH de 8.5, alcançando no final uma taxa de remoção de 90 %. A capacidade de regeneração foi explorada neste trabalho, através da adição de uma solução de NaOH 0.001 M, ao fim 3 horas cerca de 56 % da capacidade de adsorção inicial era regenerada [18].

A alumina ativada também foi investigada e analisada quanto à sua capacidade de remoção do flúor proveniente de resíduos metalúrgicos em diferentes condições. A remoção máxima de 69.5 % foi obtida a partir de uma solução de 7.5 ppm em NaF, adicionando 5 mg de adsorvente, a um pH de 7.0, a uma temperatura de 25 °C durante o tempo de contacto de 180 minutos. O aumento ou diminuição do pH e o aumento da temperatura diminuíram a capacidade de remoção da alumina [19].

As lamas de papel, uma argila resultante do tratamento de resíduos industriais nomeadamente a reciclagem de papel, podem ser convertidas num eficiente adsorvente de F^- através da calcinação. Num estudo recente testou-se este material na adsorção de flúor, tendo-se colocado 100 mL de uma solução padrão de fluoreto de potássio (KF) 5 mM em contato com 0.2 g deste material. Após 360 minutos de agitação, à temperatura ambiente e pH entre 6.5 e 9.5 a percentagem máxima de flúor removido foi de 60 % [20].

Uma liga metálica de cério-ferro foi também estudada para remoção de flúor de soluções aquosas, numa experiência em que a concentração dos dois metais foi de 0.5 g/L segundo um rácio de 3:1. Utilizou-se uma solução padrão de 2.21 ppm em NaF que foi colocada em agitação magnética a 180 rpm à temperatura ambiente, e obteve-se uma adsorção máxima de 94.73 % após 40 minutos de contacto a um pH ótimo de 5.5. Contudo, a utilização destes materiais é desfavorável devido ao seu alto preço [21].

2.2 Membranas

Uma membrana como se pode verificar na figura 5 é uma barreira física que bloqueia totalmente ou parcialmente a passagem de compostos, separando-os do resto do fluxo que a atravessa. Podemos considerar uma boa membrana quando esta contém poros com dimensões médias constantes, de forma a apenas permitir a passagem de compostos

com dimensões inferiores à dimensão dos poros [22]. Embora existam outros fatores que podem influenciar a passagem de partículas com medidas inferiores ao tamanho do poro, e reter partículas com dimensões inferiores à dos poros, que serão discutidas mais à frente.

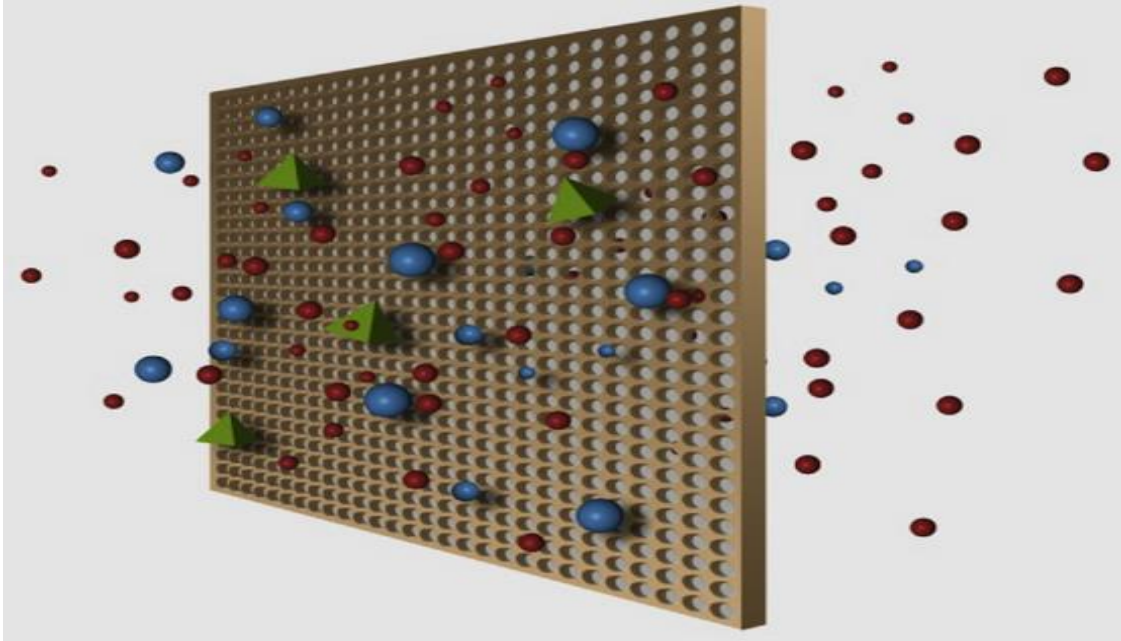


Figura 5 – Modelo de membrana polimérica [22].

Uma membrana pode possuir uma espessura baixa ou alta, estrutura homogênea ou heterogênea, ser de origem natural ou sintética, com carga ou neutra, e o seu transporte pode ser ativo ou passivo, a permeabilidade pode ser influenciada por fenômenos como a pressão, a concentração ou a temperatura. Podemos caracterizar as membranas de acordo com:

1. Natureza: sintética (orgânica e inorgânica) e biológica (viva ou não);
2. Estrutura: simétrica (porosa ou não porosa) e assimétrica;
3. Mecanismos de separação: difusão, solubilidade, exclusão; entre outros;
4. Tipo de separação: sólido – líquido; líquido-líquido; gás – líquido.

As membranas têm desempenhado um papel importante para a humanidade, o seu fabrico e utilização começa a ser mais relevante a partir dos anos 60, tanto para efeitos comerciais como para utilização científica. Desde então o seu fabrico cresceu exponencialmente e as suas aplicações diversificaram-se em várias áreas, sendo atualmente as membranas de polisulfona (PS), polietersulfona (PES), poliamida (PI) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) as mais utilizadas. As membranas de PVDF são as

mais hidrofóbicas entre as PS, PES e PI, mas não tanto com as de polipropileno (PP) e politetrafluoretileno (PTFE) que também são muito utilizadas em investigações e em processos industriais [23].

As membranas são amplamente utilizadas na purificação de águas, separação de gases, no processamento de petróleo e fontes energéticas alternativas como os biocombustíveis [24], desidrogenação de gás natural, remoção de microrganismos a partir de produtos lácteos, diálise [25], aplicadas a níveis ambientais, destilação, a nível eletrônico, energético e biotécnico [26]. Genericamente a sua utilização pode ser categorizada em 4 tipos de processos: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) [27], como mostra a figura 6.

Para desempenhar as funções descritas anteriormente as membranas devem apresentar uma hidrofobicidade adequada, alta porosidade, devem conter baixa condutividade térmica e incluir uma permeabilidade constante [28].

2.3 Tipos de filtração

Entre os diferentes tipos de processos de filtração existentes destacam-se a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, representados na figura 6. A imagem ilustra a seletividade de cada tipo de filtração de acordo com a dimensão das partículas, íons ou moléculas que atravessam a membrana. O nível de porosidade das membranas determina a pressão utilizada durante o processo de filtração, sendo que membranas com poros menores necessitam de pressões mais elevadas [29].

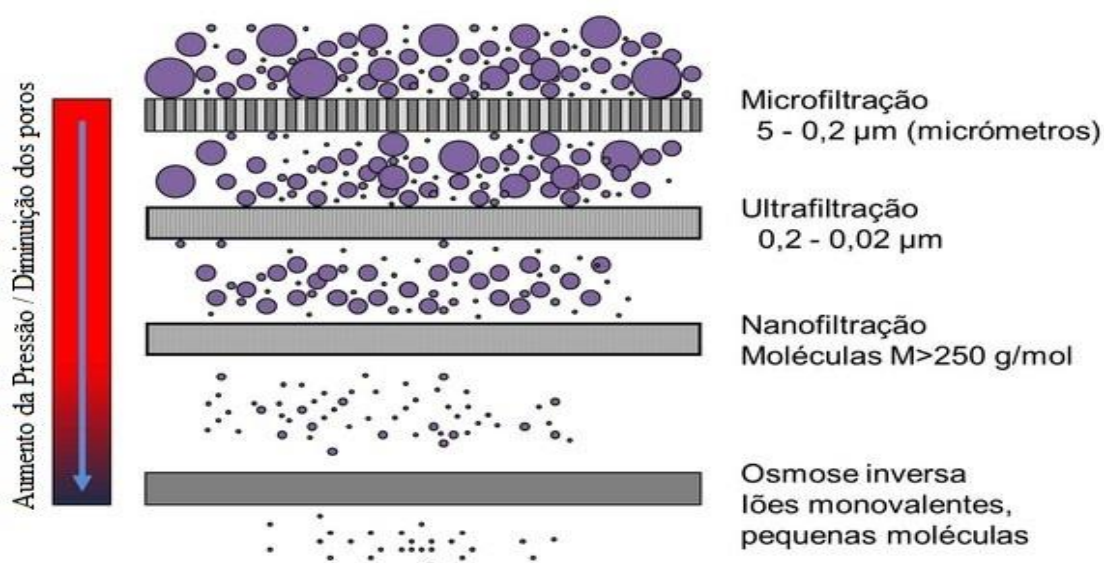


Figura 6 – Ilustração dos principais processos de filtração comumente utilizados; imagem adaptada de [29].

Em termos físicos, a medida dos poros das membranas de MF fica compreendido entre os 0.2 e 5 μm , no caso de ser necessário aplicação de pressão a MF necessita de até 2 atm; no caso da UF os poros encontram-se entre os 0.02 e os 0.2 μm e se necessário uma pressão entre 5 a 8 atm. Em termos práticos a MF está associada à remoção de partículas sólidas, bactérias, vírus e esporos. Relativamente à UF além de reter os elementos indicados, retêm proteínas, polímeros de grandes dimensões, peptídeos, ou outras moléculas de tamanho acima de 1 KDa (aproximadamente 1.000 g/mol) [29].

A NF onde o tamanho dos poros está abaixo dos 1.000g/mol, necessita da aplicação de uma pressão entre os 10 e 40 atm. Este processo retém apenas moléculas com tamanhos entre 0.01 a 0.1 μm [30], os poros destas membranas não são perceptíveis sem se recorrer a um microscópio e normalmente são mais densas. Para além do tamanho dos poros, tem de se ponderar a existência de outros fenómenos como a carga dos iões, e nomeadamente o tipo de carga elétrica, normalmente na NF os iões monovalentes atravessam a membrana e os iões multivalentes ficam retidos. Este tipo de filtração utiliza-se quando existem metais pesados em solução, cujos iões são multivalentes, para além destes, compostos orgânicos também são retidos devido ao facto de não possuírem qualquer carga [29].

Com medidas de poros inferiores a 0.01 μm [30], entramos no campo da OI. Estas membranas são capazes de reter todos os iões, sendo capazes de produzir de água doce a partir de água do mar removendo qualquer sal contido na água. Num processo de osmose inversa existem dois compartimentos divididos por uma membrana, apenas atravessada pela água no sentido da menor concentração, permanecendo os resíduos no lado contaminado. No caso de ser necessário pressão normalmente é aplicada entre 25 e 100 atm [29].

2.4 Polímeros em membranas

Uma membrana sintética, ou artificial, é criada em laboratório ou em indústrias, normalmente com a finalidade de separação de partículas, catiões ou iões. A sua aplicação industrial surge a partir dos meados do séc. XX nas indústrias para o tratamento dos seus resíduos. As indústrias utilizam-nas como purificadores ou para remoção de partículas por MF, UF, NF e OI. São conhecidos imensos tipos de membranas sintéticas, obtidas a partir de materiais orgânicos ou inorgânicos, líquidos e polímeros, sendo que a maioria das membranas para fins de separação são processadas a partir de polímeros [25].

Um dos materiais mais utilizados e processado na forma de membrana é o PVDF devido às suas propriedades interessantes como a elevada estabilidade térmica, hidrofobicidade, resistência química e baixa energia superficial [31, 32]. Dentro da grande diversidade de polímeros da família do PVDF, o copolímero poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno) ((P(VDF-HFP))) é obtido através da incorporação da fase amorfa do hexafluorpropileno (HFP) no homopolímero PVDF. Esta adição aumenta o conteúdo de flúor, concedendo ao polímero maior hidrofobicidade, maior solubilidade e menor cristalinidade e temperatura de transição vítrea, tornando-o interessante para a aplicação em membranas [33, 34].

As membranas poliméricas são as mais utilizadas pela comunidade científica em processos de filtração pelo facto de possuírem características específicas e competitivas com outras técnicas, devido ao baixo custo de produção e rapidez na elaboração. Podem ser classificadas de acordo com a sua superfície química, morfologia, método de produção, propriedades químicas e físicas e de acordo com as propriedades específicas são utilizadas em diversos tipos de separações. Existe um grande número de aplicações fabricados à base de membranas [35]. Algumas delas vão ser analisadas no ponto seguinte.

2.5 Poli(fluoreto de vinilideno) utilizado para filtração

O PVDF é um dos polímeros mais procurados e utilizados para processamento de membranas poliméricas devido às suas notáveis propriedades. É um polímero semicristalino que exhibe quatro fases cristalinas distintas sendo as fases α e β as mais utilizadas em aplicações, a sua fase cristalina proporciona resistência mecânica e resistência ao impacto, enquanto a fase amorfa proporciona flexibilidade. Ostenta também grande resistência quando em contacto com químicos corrosivos e compostos orgânicos, incluindo ácidos e oxidantes. Todas estas propriedades, juntamente com a rápida dissolução nos solventes utilizados na prática industrial como a N,N-dimetilformamida (DMF), concede-lhe um grande destaque dentro da comunidade científica tornando-o num dos mais populares materiais para a produção de membranas para diversos fins, tais como a absorção de gases, destilação, tratamento de águas contaminadas, entre outros [35]. A temperatura de fusão (T_f) do PVDF ocorre entre os 160 e os 190 °C, este “gap” de 30 °C existe porque a temperatura de fusão está fortemente ligada às condições de processamento e da fase cristalina em que o material se encontra [36].

A polimerização do PVDF é efetuada a partir do monómero de fluoreto de vinilideno (VDF) (figura 7), que é um gás em condições normais de pressão e temperatura, sendo o seu ponto de ebulição de cerca de 85 °C [37].

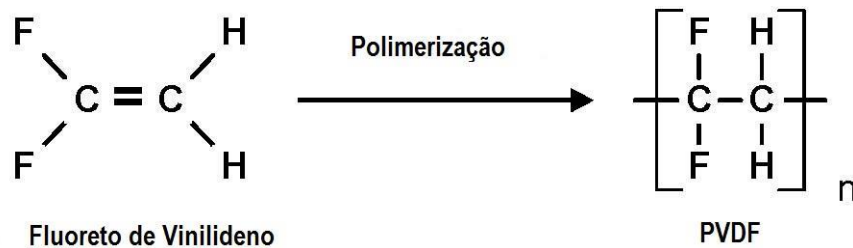


Figura 7 – Esquema representativo do monómero de fluoreto de vinilideno e a sua polimerização em PVDF [37].

A síntese comercial do VDF é feita a partir de pirolise gasosa, nomeadamente por reações de adição onde o monómero é adicionado a uma base consecutiva de outras unidades monoméricas [37].

No mercado atualmente já se podem encontrar membranas de PVDF para tratamento das águas através de filtração. Por exemplo juntamente com outras tecnologias como o carvão ativado, membranas comerciais de PVDF ZeeWeed™ (figura 8) são capazes de produzir água de alta qualidade com baixa turbidez 0.1 NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez) e remoções de bactérias e vírus com percentagens superiores a 99 % [35].

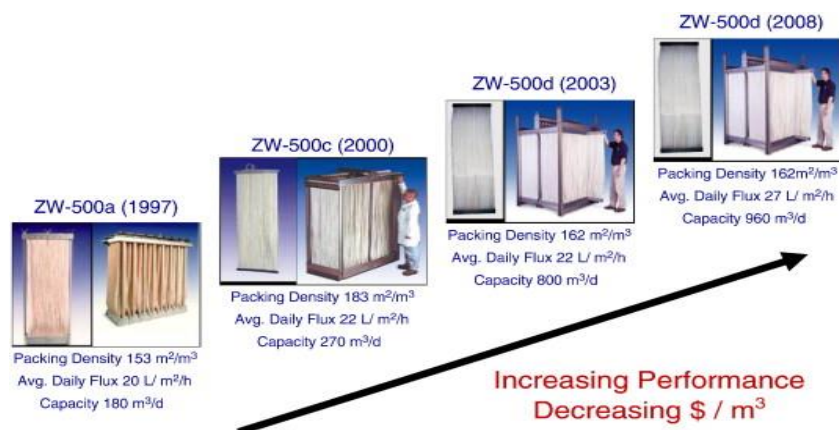


Figura 8 – Sistema de membranas WeedZeed™ e a sua evolução ao longo do tempo, com o aumento da sua performance e diminuição de custos; imagem adaptada de [38].

Desde 2010 que na cidade de Manila, capital das Filipinas, foi instalado um mecanismo de filtração de água para abastecimento público, baseado em membranas de PVDF, que é responsável pela produção de toda a água potável para abastecimento da cidade. É o maior sistema de tratamento de águas nas Filipinas e um dos maiores em toda a Ásia e designa-se sistema Microza™ (figura 9) [35].

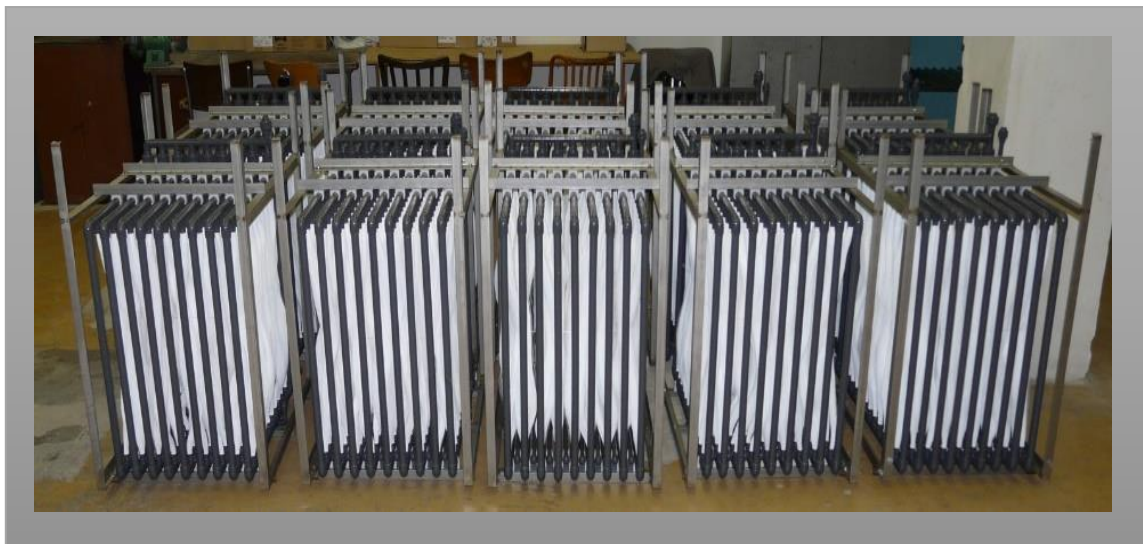


Figura 9 – Sistema de membranas comerciais Microza™ usado em Manila, Filipinas; imagem adaptada de [39].

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Preparação de soluções

A fim de estudar a capacidade de remoção do íão fluoreto (F^-) de soluções aquosas de várias partículas adsorventes foram preparadas diversas soluções aquosas baseadas no sal fluoreto de sódio (NaF).

3.1.1 Solução padrão de flúor

Para a preparação da solução padrão mediram-se 0.005 g de NaF utilizando uma balança Mettler AT 261 Delta Range, colocaram-se num copo de 20 mL, adicionou-se água ultrapura e dissolveu-se o sal completamente. De seguida, vazou-se a solução para um balão de diluição de 1 L e para garantir uma total remoção do NaF do copo de 20 mL foram efetuadas 8 lavagens com água ultrapura e vazadas para o balão de diluição. O volume de 1 L fez-se cuidadosamente com uma pipeta de Pasteur, chegando assim à solução final de 5 ppm em NaF.

3.1.2 Solução de calibração e lavagem do eletrodo seletivo de fluoretos

O eletrodo seletivo do íão fluoreto (Exstik II FL700) representado na figura 10 mede em duas escalas, entre 0.5 e 5.0 ppm e entre 1.0 e 10 ppm. Para garantir a precisão das leituras efetuadas as soluções a analisar devem conter uma pastilha estabilizadora da carga iónica (pastilha TISAB - *total ionic strength adjustment buffer*). Neste trabalho o eletrodo foi calibrado para 0.5-5.0 ppm, pelo que foi necessário preparar uma solução 0.5 ppm em F^- .



Figura 10 – Eletrodo seletivo do íão fluoreto (Exstik II FL700).

Para calcular o volume de solução a retirar da solução padrão para preparar a solução 0.5 ppm em NaF utilizou-se a seguinte expressão:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad (\text{equação 1})$$

Onde C_i é a concentração da solução padrão (5 ppm), V_i é o volume a retirar da solução padrão, C_f é a concentração final pretendida (0.5 ppm) e V_f é volume final de solução (10 mL). Deste modo, calculou-se que deveriam ser retirados 10 ml da solução padrão com uma pipeta volumétrica, vazados para um balão de diluição de 100 ml e perfazer cuidadosamente o volume com água ultrapura utilizando uma pipeta de Pasteur para se obter uma solução de calibração (0.5 ppm) do eletrodo seletivo de flúor.

Foi também preparada uma solução de lavagem do eletrodo dissolvendo uma pastilha TISAB em 20 mL de água ultrapura.

3.2 Estudo da capacidade adsorção de diferentes partículas adsorventes

Com base na literatura analisada [3, 12], verificou-se que as Partículas a estudar deveriam conter alumínio, e como tal foram selecionadas partículas com diferentes estruturas e morfologias que continham alumínio na sua composição: os polimorfos de hidróxido de alumínio bayerita (BAY) e gibbsita (GIB), a argila montmorillonita (MMT) e o zeólito Y (NaY) [12]. Verificou-se também na literatura que as partículas de hidroxiapatita (HA) apresentam bons resultados na adsorção de flúor em meios aquosos [16]. Desta forma foi possível comparar eficiências de absorção de partículas aluminadas com não aluminadas. A tabela 2 sumariza as partículas adsorventes usadas neste trabalho e as suas principais características.

Tabela 2 – Resumo das partículas adsorventes utilizadas e principais características.

Partícula adsorvente	Características
Bayerita (BAY)	Sintetizadas pelo grupo ESM por co-precipitação e métodos hidrotérmicos [40]. Polimorfo de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH}_3)$) com dimensões de ~40 nm [41].
Gibbsita (GIB)	Sintetizadas pelo grupo ESM por co-precipitação e métodos hidrotérmicos [40]. Polimorfo de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH}_3)$).
Montmorillonita (MMT)	Adquirido à Sigma-Aldrich: Montmorillonite K10 com área de superfície entre 220 e 270 m^2/g . Estrutura em multicamada.
Zeólito Y (NaY)	Adquirida à Zeolyst International: Zeolite Y (CB 100) com área de superfície de 900 m^2/g . Estrutura mesoporosa.
Hidroxiapatita (HA)	Sintetizadas pelo Indian Institute of Technology (ITT) – Jodhpur, Índia, segundo método descrito em [42].

Todos os adsorventes foram testados nas mesmas condições experimentais para garantir a fidedignidade dos resultados, segundo o procedimento esquematizado na figura 11.

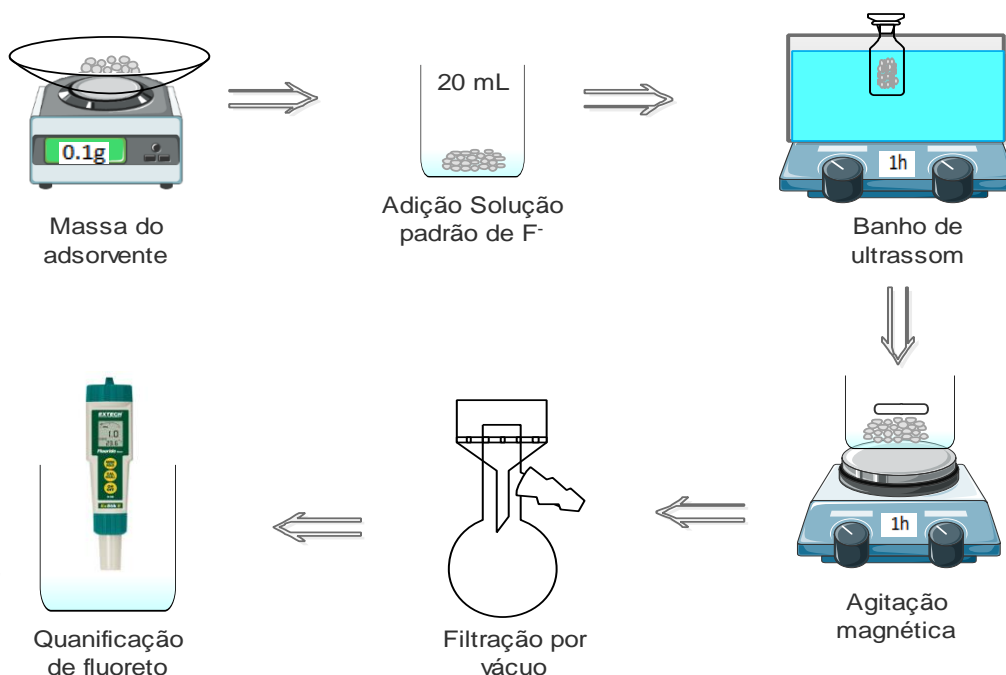


Figura 11 – Esquema representativo do procedimento para determinar a eficiência das partículas adsorventes na remoção de flúor.

Como se observa na figura 11, em primeiro lugar mediu-se, numa balança analítica Mettler AT 261 Delta Range, a massa adsorvente (0.1 g) num copo de 50 ml. Utilizando uma pipeta volumétrica, adicionaram-se 20 ml de solução padrão de NaF 5 ppm a cada uma das massas de adsorvente medida, e colocaram-se as soluções num banho ultrassom durante 1 h. De seguida, colocou-se a solução sob agitação magnética a 1000 rpm, à temperatura ambiente, durante mais 1 h. Terminado este procedimento, todas as soluções foram filtradas sob vácuo utilizando um filtro de nylon da marca Whatman de 45 µm e armazenados num copo limpo. Por fim, foi adicionada a cada solução uma pastilha TISAB e medida a concentração de flúor existente na solução com o eletrodo seletivo. A taxa de remoção (R) de F^- foi determinada a partir da expressão seguinte:

$$R = 1 - \frac{C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

Onde, C_f e C_i são as concentrações inicial e final de F^- em solução, respetivamente.

3.3 Estudo da capacidade de absorção em função de diferentes parâmetros

Finalizada a primeira fase do estudo, passou-se à avaliação da influência de outros parâmetros, tais como a quantidade de adsorvente em solução (m), o tempo da reação (t), o pH e a temperatura (T) na eficiência de remoção do flúor, para as partículas adsorventes que apresentaram melhores resultados na primeira fase do estudo (HA e MMT).

3.3.1 Efeito da massa de adsorvente

Por forma a estudar o efeito da variação da quantidade das partículas adsorventes presentes em solução (concentração), colocaram-se diferentes massas de adsorventes em diferentes copos de 50 mL (0.05, 0.1 e 0.2 g) e repetiu-se o procedimento experimental esquematizado na figura 12 mantendo os restantes parâmetros constantes: $T \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $t = 2\text{ h}$.

3.3.2 Efeito do tempo de reação

Para verificar o efeito do tempo de reação na capacidade de adsorção das partículas presentes na solução variou-se o tempo de contato entre os adsorventes e a solução padrão de flúor entre (1, 2 e 4 h), repetindo o procedimento experimental esquematizado na figura 12 mantendo os restantes parâmetros constantes: $T \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $m = 0.05\text{ g}$.

3.3.3 Efeito do pH

De modo a estudar o efeito do pH na reação de adsorção das partículas colocaram-se os adsorventes em soluções com diferentes pH (2, 7 e 10), repetindo depois o procedimento experimental esquematizado na figura 12 e mantendo constantes os restantes parâmetros: $T \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 2\text{ h}$; $m = 0.05\text{ g}$.

3.3.4 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura na adsorção foi estudado variando a temperatura da reação durante o período de agitação ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$), e repetiu-se o procedimento experimental esquematizado na figura 12 mantendo os restantes parâmetros constantes: $t = 2\text{ h}$; $\text{pH} = 7$; $m = 0.05\text{ g}$.

3.4 Preparação das membranas compósitas

Concluída a fase de estudo da capacidade de adsorção das diferentes partículas procedeu-se à síntese das membranas poliméricas baseadas em P(VDF-HFP), proveniente da Solvay com massa molecular $M_w = 600,000 \text{ g/mol}$ e uma percentagem de PVDF/HFP de 12 % (m/m), com os adsorventes mais eficazes imobilizados (HA e MMT). Com base nos resultados preliminares, optou-se por produzir membranas com as 3 massas de adsorventes anteriormente estudadas (0.05, 0.1 e 0.2 g) de modo a poder assim melhor avaliar o efeito da imobilização das partículas na matriz polimérica.

Foram produzidas 7 membranas pelo método de evaporação de solvente, 1 de polímero simples e 6 compósitas com partículas de HA e MMT, segundo o esquema representado na figura 12.

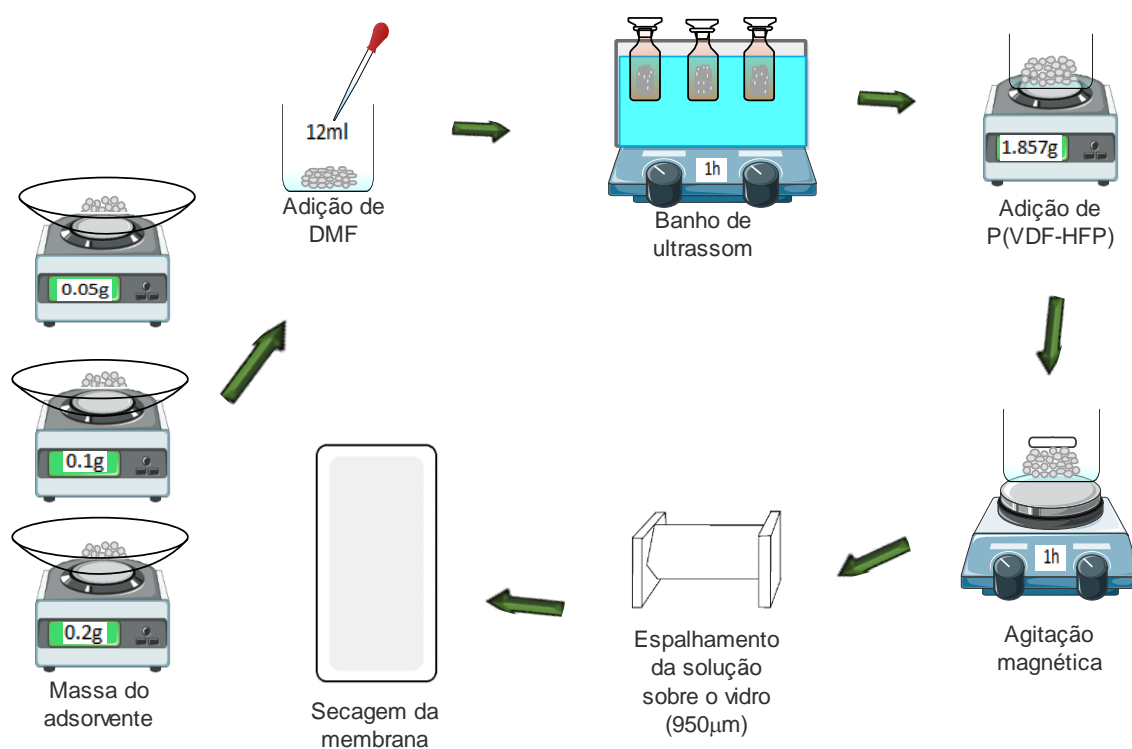


Figura 12 – Esquema representativo do procedimento da preparação das membranas.

Como mostra a figura 12, mediram-se individualmente em copos as massas de HA e MMT pretendidas (0.05, 0.1 e 0.2 g) e adicionou-se o DMF, proveniente da Merck e com um grau de pureza de 99.5 %, e colocou-se a mistura em banho de ultrassom para garantir a desagregação das partículas. De seguida, foi adicionado a massa de P(VDF-HFP) necessária para atingir uma relação de polímero/solvente de 8/92 vol%. A mistura foi colocada numa placa de agitação magnética, a 1500 rpm e à temperatura de 40 °C, até

dissolução completa do polímero. Entretanto esperou-se algum tempo para que a temperatura da solução estabilizasse na temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e para que eventuais bolhas de ar pudessem ser libertadas, quando a solução estabilizou foi vertida em placas de vidro, espalhada com um espaçador de $950\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e deixou-se o solvente evaporar completamente à temperatura ambiente durante aproximadamente 1 semana. Por fim destacaram-se as membranas porosas do vidro com uma espessura final entre ~ 100 e $170\text{ }\mu\text{m}$ e procedeu-se à sua caracterização.

A membrana de controlo do polímero puro foi produzida segundo o mesmo procedimento, com exceção da adição de partículas e do banho de ultrassom.

3.5 Caracterização das membranas

Para conhecer as propriedades fundamentais das amostras preparadas recorreu-se a um conjunto de técnicas que permitiram conhecer a sua morfologia e estrutura, bem como algumas características enquanto membrana, tais como porosidade, fluxo e permeabilidade.

3.5.1 Espectroscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM), tem vindo a revolucionar a forma como se veem as imagens a microscópio desde os anos 80, abrindo um novo caminho a materiais à nano escala e possibilitar a visualização das suas propriedades únicas, podendo-se analisar materiais heterogêneos, orgânicos ou inorgânicos, analisar a morfologia, propriedades químicas e cristalografia, permite visualizar imagens a nível manométrico permitindo verificar a distribuição das partículas ou estruturas da superfície da membrana [43].

O SEM foi utilizado para a análise da morfologia das amostras. Na figura 13 está representado um diagrama representativo de um microscópio eletrónico de varrimento com os respetivos componentes:

- **Fonte de eletrões:** produz um feixe de eletrões provocando uma passagem de corrente elétrica, que permite a libertação dos eletrões, utiliza baixa tensão que permite reduzir a penetração de eletrões para assim conseguir uma maior resolução nas imagens;
- **Controle do feixe de eletrões:** são utilizadas lentes eletromagnéticas para concentrar os eletrões no feixe, para o ajustar, para o mover através da amostra e

fazendo desta forma a varredura pretendidas ao longo da amostra. Nos aparelhos mais modernos o utilizador pode controlar pormenores como a dimensão da imagem, velocidade do varrimento, permanência em determinado ponto e número de repetições de imagens da amostra;

- **Sistema ótico:** é dotado de uma série de lentes eletromagnéticas que focam os eletrões e possuem a capacidade de reduzir o diâmetro do feixe de eletrões e incidir-lo numa área da amostra;
- **Camara de vácuo:** esta câmara contém uma pressão normalmente de baixo valor 0.1 a 10^{-4} Pa, mas podem trabalhar acima dos 4 KPa para inibir a evaporação de componentes voláteis;
- **Amostra:** o microscópio SEM é capaz de analisar amostras entre os 3 e 20 cm de diâmetro dependendo da amostra. É possível a rodar e inclinar a amostra de acordo com a direção de incidência do feixe, a maneabilidade é importante para permitir imagens de diferentes áreas, com diferentes ângulos;
- **Detetores:** recolhem os sinais emitidos e envia-os para aparelhos que ajudam a que o programa informático receba as imagens em perfeitas condições de visualização.

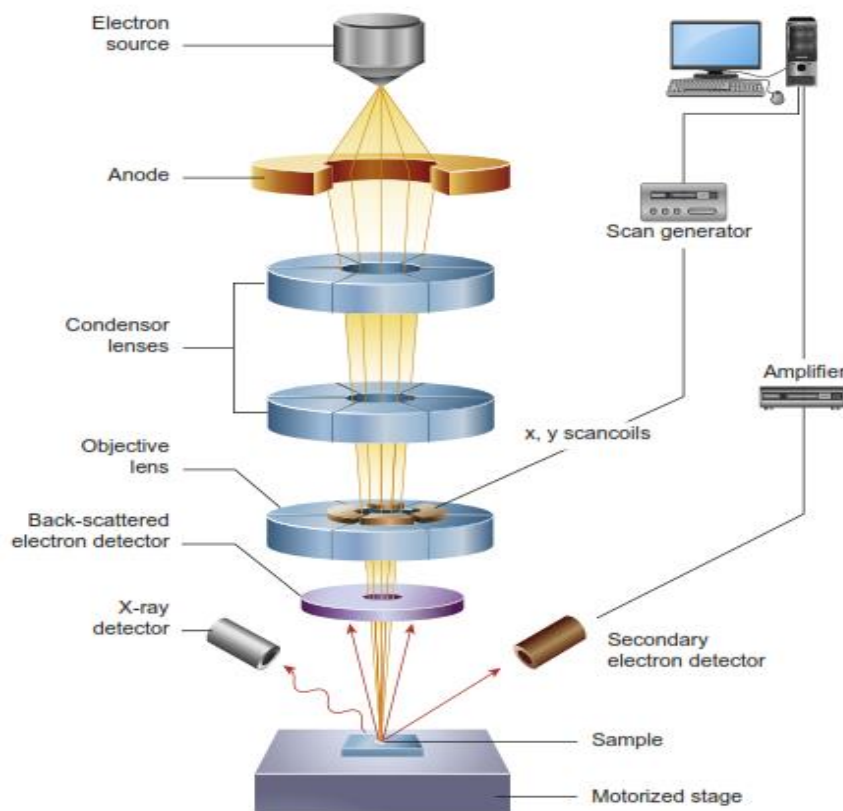


Figura 13 – Diagrama esquemático de um microscópio SEM [43].

A técnica de SEM é baseada na aplicação de um feixe de elétrons com elevada energia, que incide na superfície da amostra, pelo que a amostra precisa de ser condutora. No caso de ser preciso uma preparação prévia, estas são cobertas com uma superfície condutora, neste caso ouro, de forma a evitar a acumulação de cargas superficiais que possam impedir que o feixe atinga a amostra. O resultado da incidência dos feixes sobre a amostra resulta numa segunda série de elétrons, os elétrons secundários e elétrons retrodifundidos (Auger), que sofreram difração e são emitidos, como mostra a figura 14. Cada tipo de elétron resulta do tipo de colisão entre o feixe de elétrons e o núcleo dos átomos da amostra. A captação dos elétrons secundários e retrodifundidos, fornece informações relativas à morfologia da superfície e composição química da amostra [43].

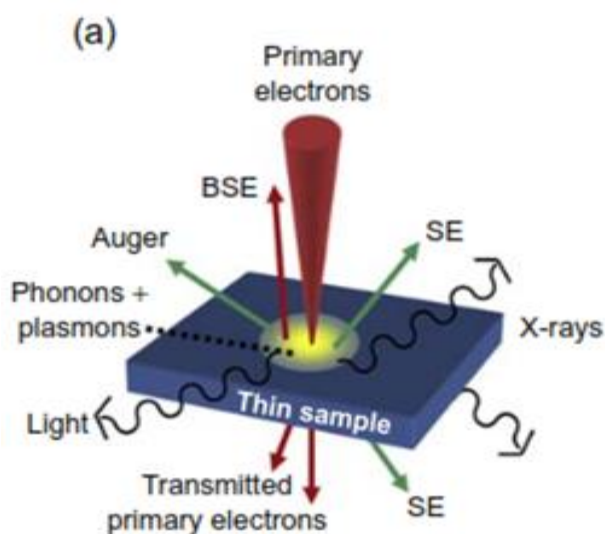


Figura 14 – Representação esquemática da interação dos elétrons com a amostra no SEM [43].

As imagens de SEM foram obtidas num microscópio eletrónico de marca Quanta 650 FEG, com energia de 3 kV e ampliação de 3000x. As amostras foram preparadas de modo a para análise se SEM, colocaram-se as amostras das membranas dentro de um banho de azoto durante cerca de 5 minutos de modo a não causar alteração da morfologia das membranas, aquando do corte, que influenciassem as imagens obtidas [44]. De seguida retirou-se a amostra do banho de azoto líquido, quebrando-a rapidamente. Com este procedimento foi possível visualizar a microestrutura das membranas, sem que estas ficassem deformadas pelo corte das amostras. De modo a tornar a superfície a analisar condutora as amostras para superfície foram cortadas e cobertas com ouro num *sputter coater* da marca Fisions Instruments modelo Polaron SC502 com alvo de ouro.

3.5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FTIR – ATR) é uma técnica de espectroscopia muito utilizada pela comunidade química. Tem como principal objetivo a par do FTIR convencional, determinar os grupos funcionais presentes na amostra, pois cada grupo apresenta frequências de absorção distintas [45].

O princípio básico da técnica consiste na quantificação da absorção, a diferentes frequências de radiação, em que o feixe de luz infravermelha (IV), da amostra que está posicionada de forma a interagir com o feixe da radiação IV. Enquanto no FTIR o feixe atravessa completamente a amostra, no FTIR-ATR o feixe incide sobre a amostra e é refletido, como podemos verificar na figura 15. Esta técnica baseia-se na medição de alterações ocorridas no feixe de radiação IV que é refletido no interior do cristal ATR que está em contacto com amostra. Quando se faz uma leitura o feixe é incidido na direção da amostra a um ângulo superior ao ângulo crítico (Θ_c) de forma a sofrer reflexão interna, quando entra em contacto com o cristal ATR, que é opticamente mais denso. Depois de várias reflexões internas, o feixe deixa o cristal em direção ao detetor de IV, originando ao espectro de FTIR-ATR [45].

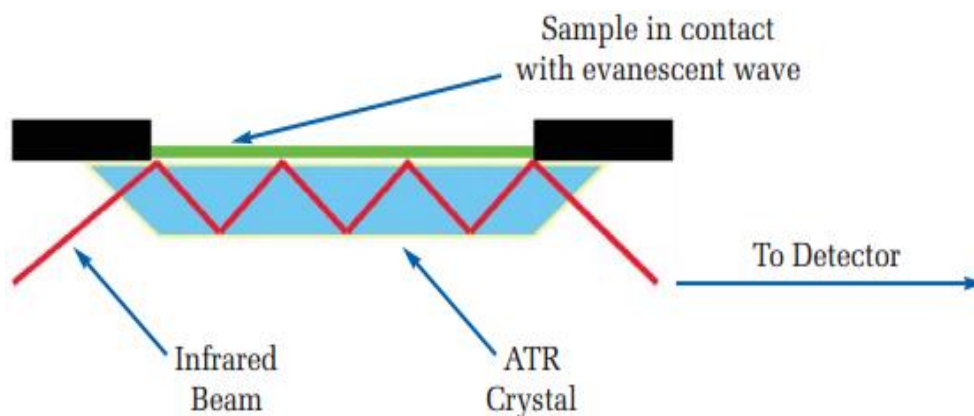


Figura 15 – Esquema representativo do funcionamento do FTIR-ATR [45].

Um dos problemas desta técnica é que o feixe tem um limite de profundidade baixo, limitando as observações a leituras mais superficiais. Apresentando outras desvantagens como o custo do equipamento e a fragilidade do cristal ATR. Embora com algumas limitações esta técnica é muito utilizada pois permite a análise de amostras em

estado sólido ou e estado líquido, sem ter de haver tratamento prévio das matrizes. Além do mais, as análises FTIR-ATR são rápidas e de muito boa qualidade [46].

Para execução dos ensaios de FTIR-ATR não houve necessidade de preparação prévia das amostras, tendo os espectros sido obtidos num espectrofotómetro Jasco FT/IR-4100 Specac, com um sistema de ATR. Os espectros foram registados na região entre 600 e 4000 cm^{-1} , em 64 varrimentos e com uma resolução de 4 cm^{-1} . Foi utilizado um cristal de quartzo no sistema ATR.

Com base nos espectros obtidos quantificaram-se as fases do polímero através da seguinte expressão [36]:

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{(K_{\beta} / K_{\alpha})A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

Onde, $F(\beta)$ é a quantidade de fase β , A_{α} e A_{β} são a absorvância a 766 e 841 cm^{-1} respetivamente, e K_{α} ($6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$) e K_{β} ($7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$) são os coeficientes de absorção nos respetivos números de onda [36].

3.5.3 Porosidade

A porosidade das membranas (ϕ) foi medida utilizando um picnómetro de acordo com os procedimentos reportados na literatura [47]. O procedimento experimental adotado está representado na figura 16.

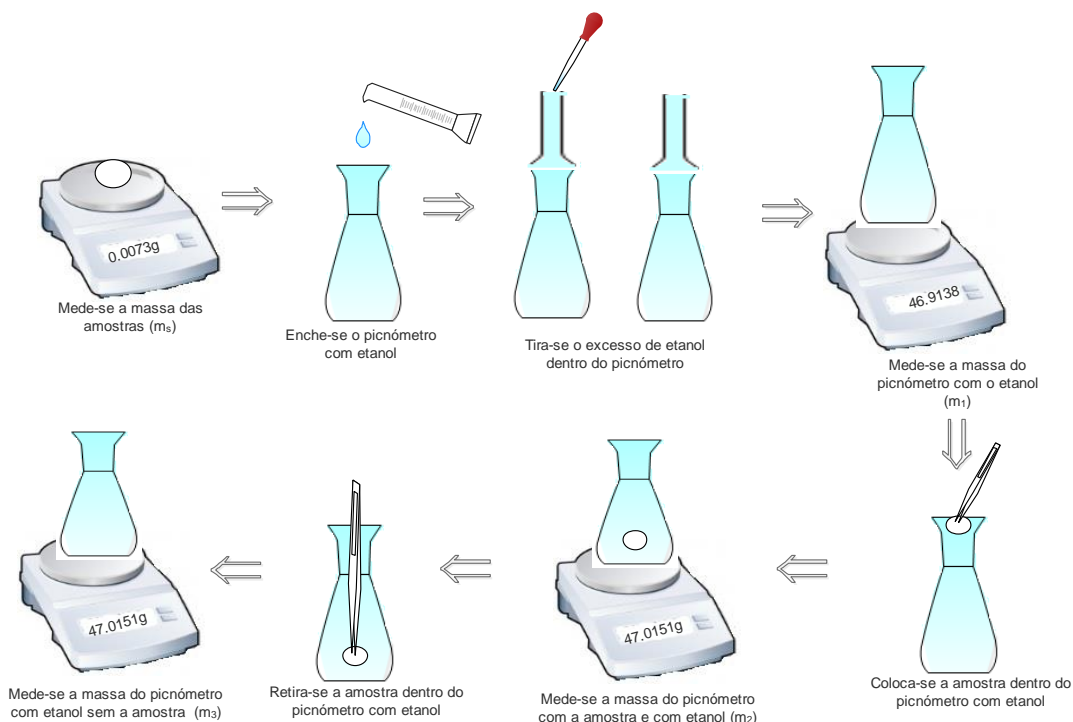


Figura 16 – Esquema representativo do procedimento para cálculo da porosidade através de picnometria de sólidos.

A porosidade foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$\phi = \frac{m_2 - m_3 - m_s}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

Onde m_s é a massa da amostra seca, m_1 é a massa do picnômetro totalmente cheio de etanol, m_2 é a massa do picnômetro cheio de etanol juntamente com a amostra e m_3 é a massa de picnômetro mais o etanol restante logo após a remoção da amostra. O procedimento foi repetido 3 vezes para cada membrana.

3.5.4 Fluxo e permeabilidade

O teste de permeabilidade à água consiste na verificação da variação do fluxo do permeado em função da variação da pressão transmembranar. O fluxo (J_w), presente na equação 3, define-se como o volume de líquido que atravessa uma determinada área da membrana num determinado tempo, e pode ser descrito seguinte pela equação [41]:

$$J_w = \frac{\Delta V}{\Delta t A} \quad (\text{equação 5})$$

Onde ΔV representa o volume atravessado, Δt é o tempo decorrido para o volume de líquido passar e A é a área superficial da membrana.

O fluxo é diretamente proporcional à diferença da pressão aplicada sobre a membrana, ou seja, um aumento da pressão culmina num aumento do fluxo. Uma vez determinado o fluxo para as pressões pretendidas, o ajuste será linear e o declive da reta será o valor da permeabilidade de cada membrana. Deste modo, o estudo do fluxo e permeabilidade foi efetuado para todas as membranas preparadas utilizando uma célula de filtração Advantec Filter Holder UHP-25 (figura 17) por contabilização do tempo necessário para que a membrana seja atravessada por 10 mL de água ultrapura, a uma determinada pressão, utilizando a montagem experimental representada na figura 18.



Figura 17 – Célula de filtração Advantec Filter Holder UHP-25 utilizada para os testes de fluxo/permeabilidade.

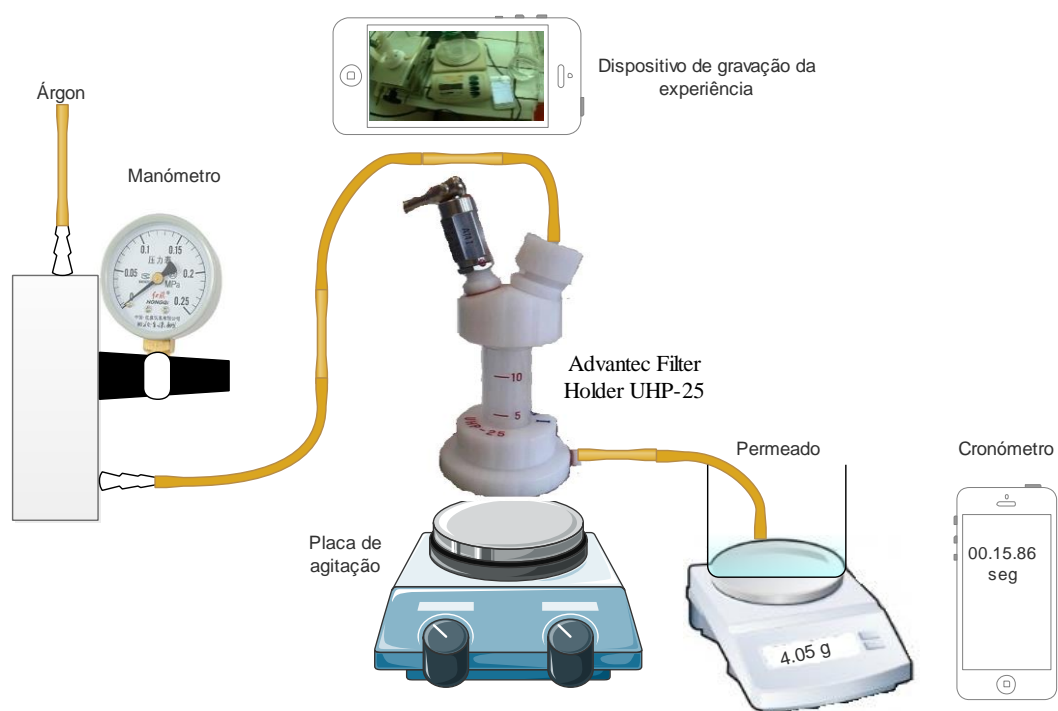


Figura 18 – Esquema da montagem experimental usada para os testes de fluxo e permeabilidade.

Como mostra a figura 18, a célula de filtração está ligada a uma saída de um gás inerte (árgon) com um barómetro para controlo da pressão. Inicialmente a célula foi

enchida com 10 mL de água ultrapura, selada e pressurizada a ~1.0 bar para permitir a compactação da membrana. A célula de filtração continha um controlador de fluxo que permitia abrir e fechar a saída do permeado, após a compactação abriu-se o circuito e a água fluiu para um copo de 50 mL que se encontrava sobre uma balança (Acculab VI-200), permitindo assim quantificar a massa de água permeada. Simultaneamente, com um cronómetro para registar o tempo necessário para permear um determinado volume de água. Todo o procedimento foi filmado para posterior análise e registo preciso tempo necessário para que cada mL de água ultrapura permeasse a membrana. Esta original montagem experimental permitiu reduzir os erros normalmente associados a este tipo de procedimentos.

3.6 Estudo da eficácia das membranas na remoção de flúor

A eficiência de remoção de íões F^- foi avaliada segundo o procedimento experimental representado na figura 19. Foram cortados 3 discos iguais de cada membrana compósita com aproximadamente 25 mm de diâmetro e testados individualmente da seguinte forma: colocou-se o disco no suporte da célula de filtração Advantec Filter Holder UHP-25, encheu-se com 10 mL da solução padrão de F^- e pressurizou-se (~0.2 bar) durante 3 minutos para compactação da membrana; seguidamente, colocou-se a célula sob agitação a 1000 rpm para homogeneizar a solução e sob uma pressão de 0.2 bar para ocorrer a passagem da solução através da membrana e o filtrado foi recolhido em copos de 100 mL para posterior análise. Este procedimento foi repetido 2 vezes para o primeiro disco, 4 para o segundo e 6 vezes para o terceiro, refluxando a solução de F^- por forma a estudar o número ideal de filtrações para atingir um bom nível de descontaminação e ao mesmo tempo capacidade de reutilização das membranas. A membrana de P(VDF-HFP) sem adsorventes foi testada uma vez para comparação. Com base nos resultados preliminares os testes foram efetuados à temperatura ambiente (~25 °C) e pH = 7. A taxa de remoção de F^- obtida para cada membrana foi calculada através da equação 2.

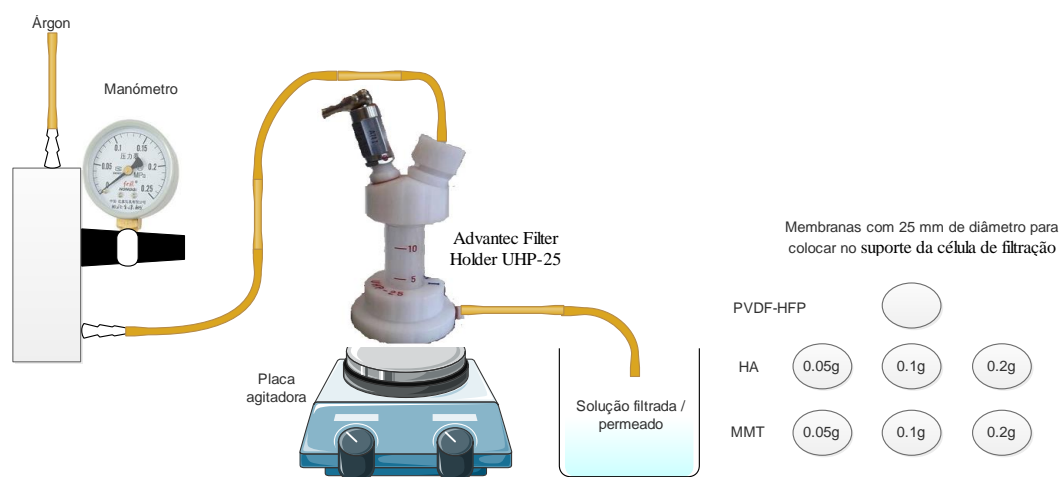


Figura 19 – Ilustração do procedimento para o teste da eficiência de remoção das membrana

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes

Por forma a conhecer a capacidade de absorção de cada partícula em estudo foi testada a capacidade de cada uma delas de acordo com procedimento descrito em 3.1. A figura 20 mostra a capacidade de remoção de flúor de cada uma das partículas estudadas calculadas a partir da equação 5.

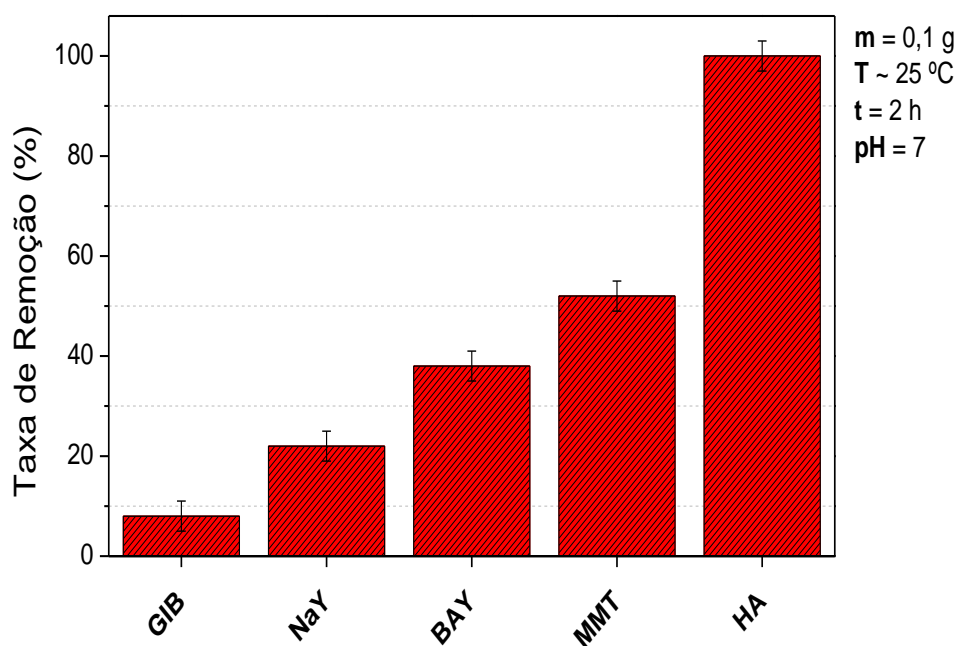


Figura 20 – Taxa de remoção em função do adsorvente.

Como se observa na figura 20 as partículas de HA são as que apresentam a taxa de remoção de F^- mais elevada, com aproximadamente 100 %, com uma diferença significativa para as partículas de MMT (~50%) que são as que apresentaram a segunda taxa de remoção mais elevada. As partículas de NaY e BAY apresentaram valores entre os 20 e os 40 %, respetivamente, ao passo que as partículas de GIB obtiveram o valor mais baixo de aproximadamente 10 %.

Com base nestes resultados as partículas de HA e de MMT foram seleccionadas para prosseguir o estudo, sendo que os resultados apresentados nas secções seguintes dirão respeito a estes adsorventes.

4.2 Efeito da concentração, tempo de reação, pH e temperatura

Dada a influência que a concentração de adsorvente, o tempo em que decorre a reação, bem como o pH e a temperatura do meio podem ter na reação de adsorção do flúor [12], estes parâmetros foram individualmente estudados para perceber a influência de cada um na capacidade de remoção de F^- e assim otimizar o sistema a desenvolver.

Deste modo, figura 21 mostra a taxa de remoção de F^- em função da massa de HA e MMT presentes em solução, ou seja, a influência que a concentração destes adsorventes pode ter na capacidade de remoção do ião flúor do meio.

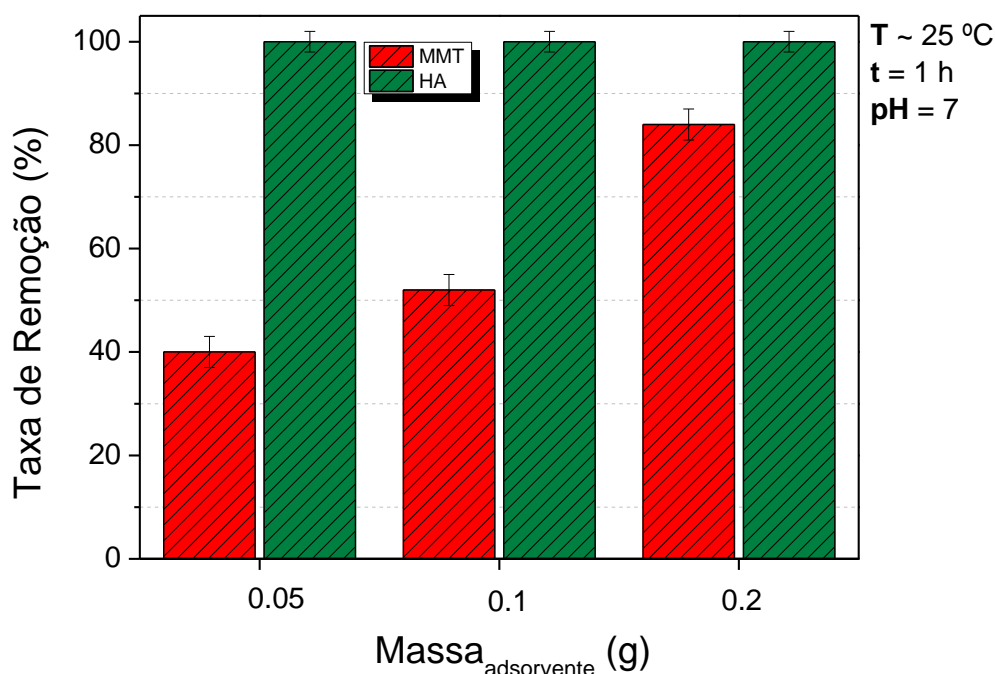


Figura 21 – Capacidade de remoção de F^- em função da massa de adsorvente.

O gráfico da figura 21 mostra a diferença entre os dois adsorventes quanto à capacidade de remoção com o aumento da massa de adsorvente, para as partículas de HA a taxa de remoção é aproximadamente igual para as três concentrações estudadas, cerca de 100 %, deste modo pode concluir-se que a concentração de HA não influencia a taxa de remoção das mesmas para a gama de concentrações estudada. No caso das partículas de MMT, a capacidade de remoção variou em função da massa de adsorvente, para as quantidades de 0.05 e 0.1 g em solução a taxa de remoção de F^- variou entre ~40 e 50 %, respetivamente, enquanto que para com o aumento da massa até 0.2 g a taxa de remoção aumentou até cerca de 84 %.

O tempo de reação, ou tempo de contacto, diz respeito ao tempo necessário para que a reação de adsorção ocorra. Na figura 22 apresenta-se a taxa de remoção de F^- em função do tempo de reação para os dois tipos de adsorventes em estudo.

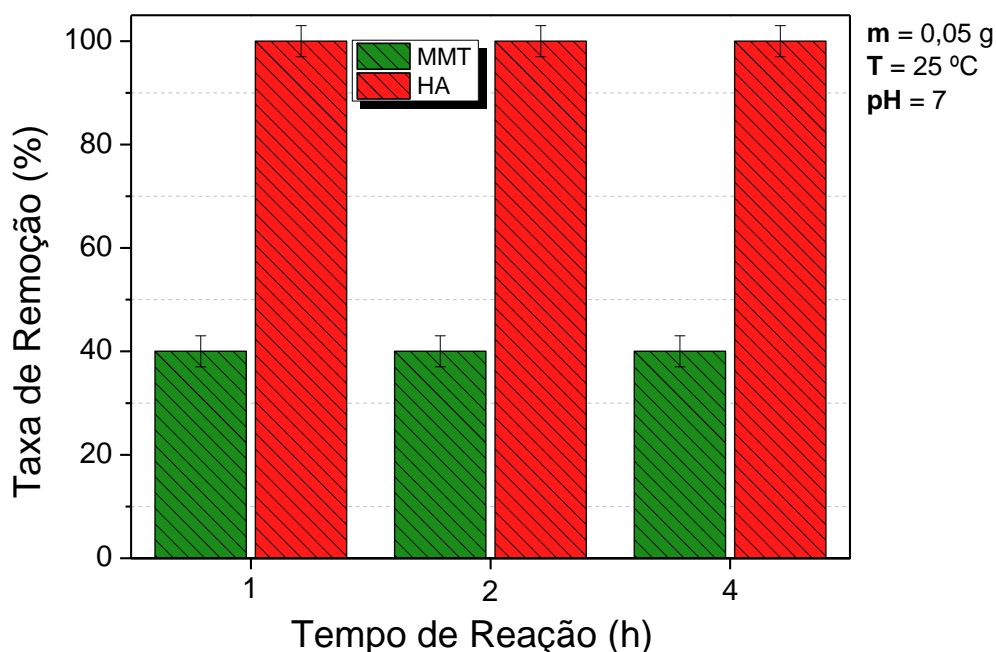


Figura 22 – Taxa de remoção de F^- em função do tempo de reação.

A partir dos resultados do gráfico da figura 22 conclui-se que o tempo de reação estudado não apresenta qualquer variação para ambas as partículas na gama de tempo estudado, sugerindo por isso que o tempo de reação ótimo deverá ser abaixo de 1 h. Este resultado é concordante com a literatura para as partículas de MMT [17]. Contudo, é notória uma eficiência de remoção superior por parte das partículas de HA em relação às de MMT, havendo uma diferença de ~60%.

O efeito do pH do meio na capacidade de adsorção das partículas em estudo está representado na figura 23.

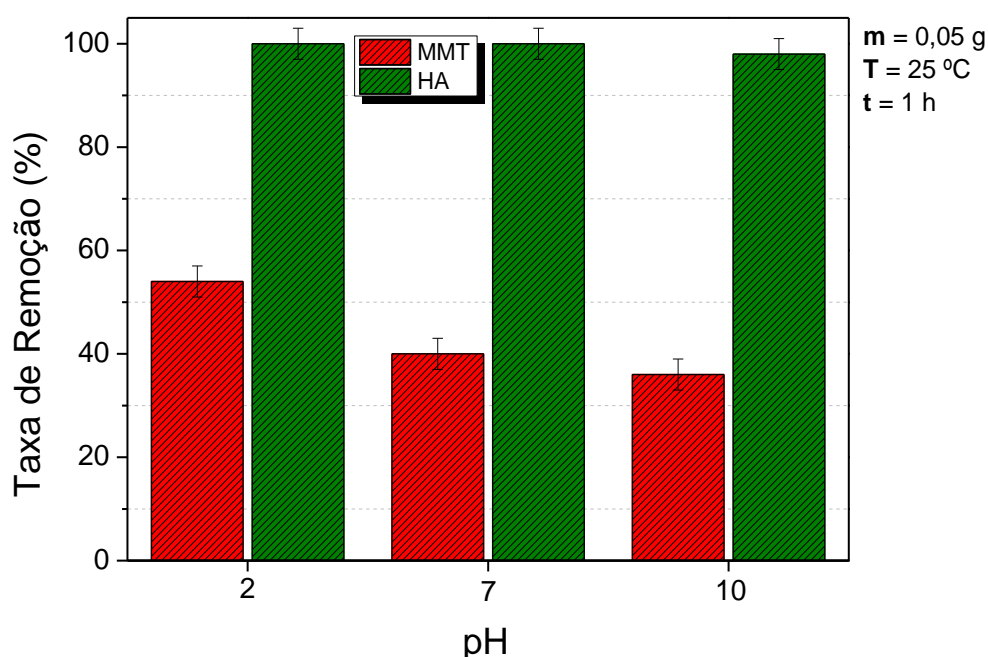


Figura 23 – Taxa de remoção de F^- para diferentes pH.

Da análise do gráfico da figura 23 conclui-se que a taxa de remoção não variou com a alteração do pH para as partículas de HA permanecendo cerca dos 100 % para toda a gama de pH estudado. Para as partículas de MMT a taxa de remoção diminuiu à medida que o pH aumentou, baixando de ~54 para 36 % para os pH de 10 e 2, respetivamente. Este decréscimo está reportado na literatura e pode dever-se ao facto de a pH baixos a adsorção ser facilitada pela abundância de iões H^+ o que promove a adsorção de iões F^- na superfície do adsorvente [17].

A temperatura é referente às condições em que a solução é submetida durante o tempo em que esta está em agitação magnética, a temperatura tem aptidão de influenciar a capacidade da taxa de adsorção das diferentes partículas adsorventes de Flúor, como observado na literatura a MMT está referenciada com uma temperatura aconselhável de 25°C , no caso da HA a referência indica possível uma subida da eficácia, com o aumento da temperatura entre os 15 e os $55 \text{ }^\circ\text{C}$ [12].

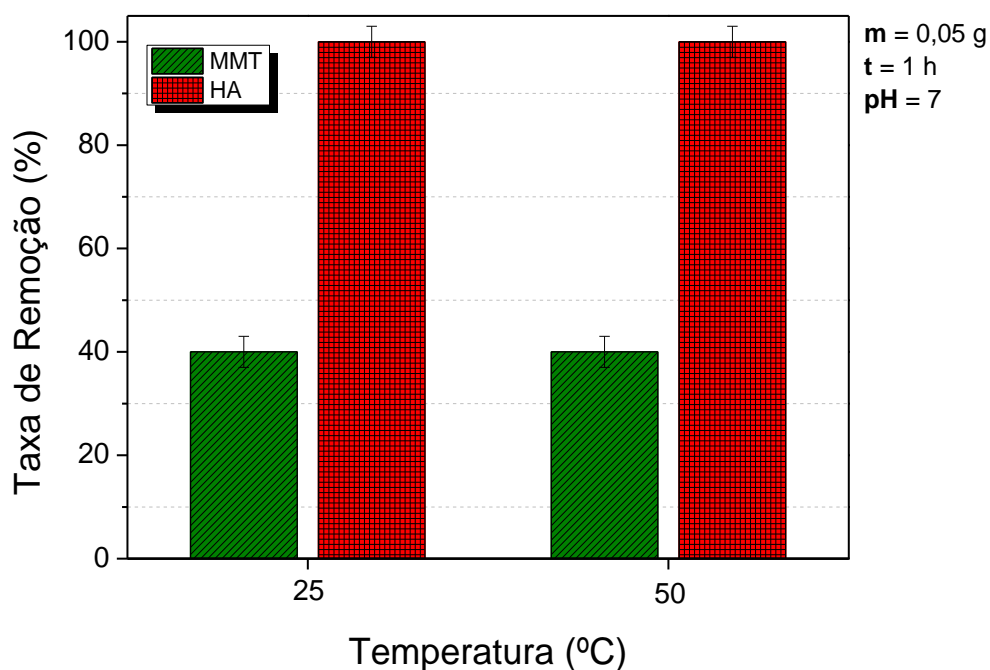


Figura 24 – Influência da temperatura na capacidade de remoção.

No gráfico da figura 24 observa-se que a variação da temperatura não influencia a taxa de adsorção de ambas as partículas. Para as partículas de MMT a taxa remoção foi de aproximadamente 40 % para as duas temperaturas, tendo sucedido o mesmo para as partículas de HA que registaram taxas de adsorção de ~100 % para ambas as temperaturas.

Este comportamento não está de acordo com o reportado na literatura que conclui que tanto as partículas de MMT como de HA apresentam temperaturas ótimas de adsorção por volta dos 25 °C, registrando-se uma diminuição acentuada da eficiência de absorção acima destas temperaturas [12].

4.3 Morfologia das membranas e distribuição das partículas adsorventes

Para analisar a microestrutura das membranas e a influência que os adsorventes introduzidos poderão ter causado, fez-se uma análise por SEM, que permite também verificar a dispersão das partículas dos adsorventes na matriz polimérica.

Na figura 25 observam-se as imagens de SEM em superfície e corte transversal das membranas de polímero puro sem adsorventes na composição.

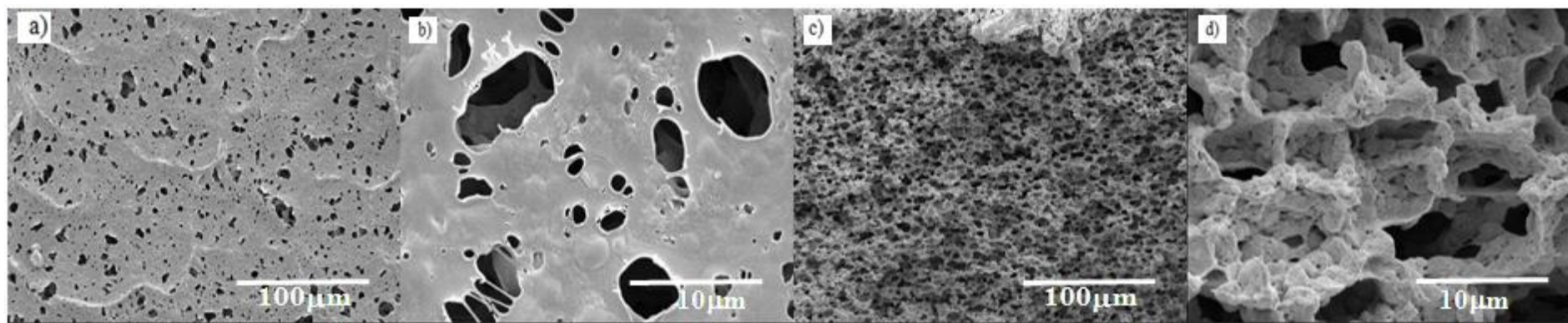


Figura 25 – Imagens de SEM das membranas P(VDF-HFP): a) e b) superfície; c) e d) corte.

A figura 25 mostra as imagens de SEM da membrana de P(VDF-HFP) sem partículas adsorventes, as imagens 25a) e b) correspondem à superfície da membrana, as imagens 25c) e d) são as visualizações do corte da membrana. Relativamente à figura 25a) pode-se ver que existem poros à superfície da membrana, o que é fundamental para que soluções possam penetrar a membrana, a imagem da figura 25b) mostra uma ampliação da superfície da membrana onde se verifica que os poros apresentam alguma regularidade. A partir da figura 25c) pode-se verificar que existe uma uniformidade entre os poros e uma boa distribuição dos mesmos pela matriz, observa-se na figura 25b) a existência de conexão entre os poros, o que permite a passagem de soluções através da membrana.

A figura 26 apresenta as imagens de SEM de superfície 26a), b), e), f), i) e j) e de corte 26e), d), g), h), k) e l) das membranas compósitas de MMT/P(VDF-HFP) com diferentes concentrações de partículas adsorventes na matriz. A figura 26 apresenta as imagens das membranas com 0.05 g (26a), b), c) e d)), 0.1 g (26e), f), g) e h)) e 0.2 g (26i), j), k) e l)) de MMT.

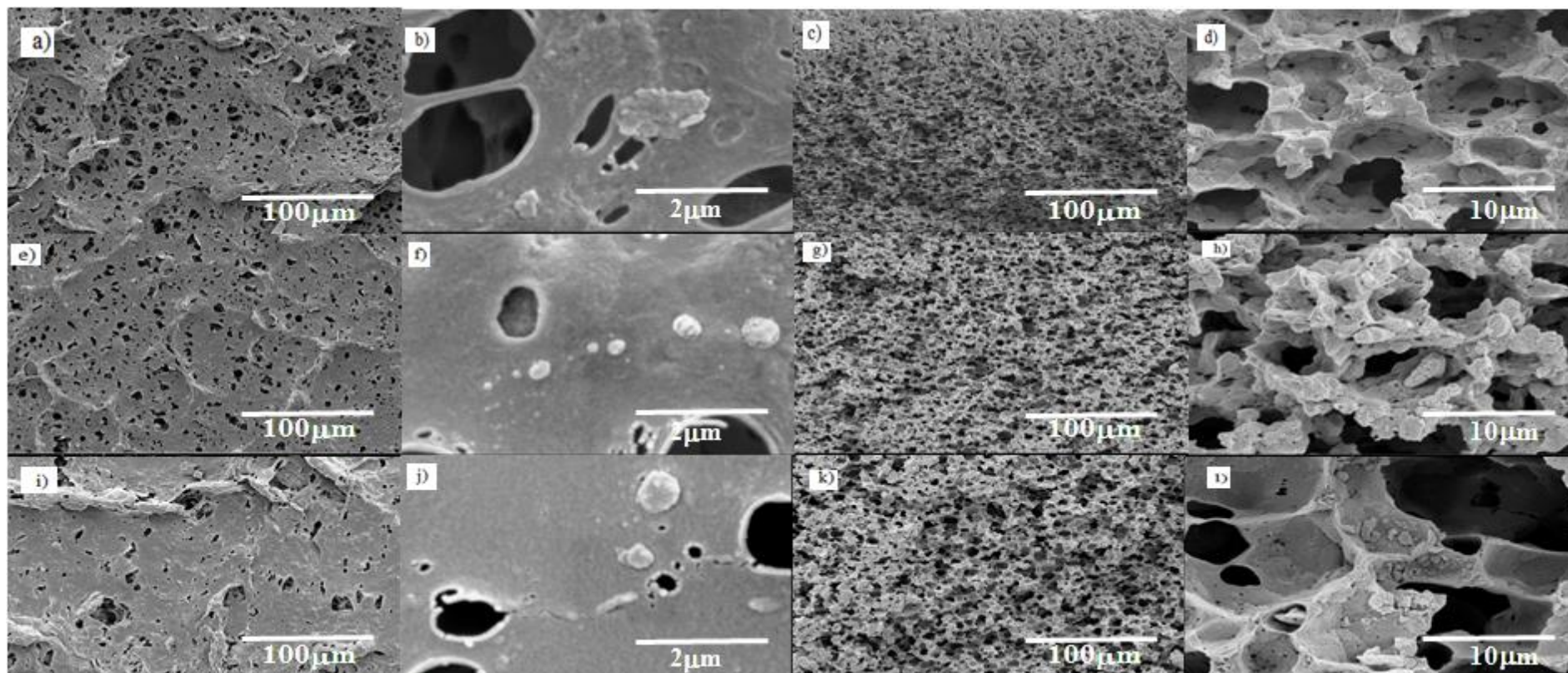


Figura 26 – Imagens de SEM da superfície e corte das membranas de MMT/P(VDF-HFP) com as seguintes quantidades de MMT: a) a d) 0.05 g; e) a h) 0.1g; i) a l) 0.2g.

Pela análise da figura 26, as imagens de superfície mostram a existência de poros de entrada da solução na superfície das membranas, estes poros estão bem distribuídos e são regulares, contudo nota-se que a sua quantidade diminui com o aumento da quantidade de MMT. Relativamente às imagens de corte verifica-se a existência de poros bem distribuídos e bem definidos ao longo da matriz. Nas imagens 26d), h), e i) é visível a presença de partículas de MMT na cavidade dos poros, que com o aumento da massa, têm tendência a formar alguns aglomerados de partículas que são bem visíveis tanto nas imagens de corte (26l)) como na imagem de superfície (26j)) para a amostra com 0.2 g de MMT. É também visível pelas imagens de corte que os poros tendem a aumentar de tamanho com o aumento da massa de adsorvente presente na membrana.

A figura 27 apresenta as imagens de SEM de superfície (27a), b), e), f), i) e j)) e de corte (27e), d), g), h), k) e l)) das membranas compósitas de HA/P(VDF-HFP) para diferentes concentrações de partículas adsorventes na matriz. As figuras 27a), b), c) e d) representam a membrana com 0.05 g de HA, as imagens 27e, f, g e h são relativas à membrana com 0.01 g de HA e por último as imagens 27i), j), k) e l) são das membranas com 0.02 g de HA.

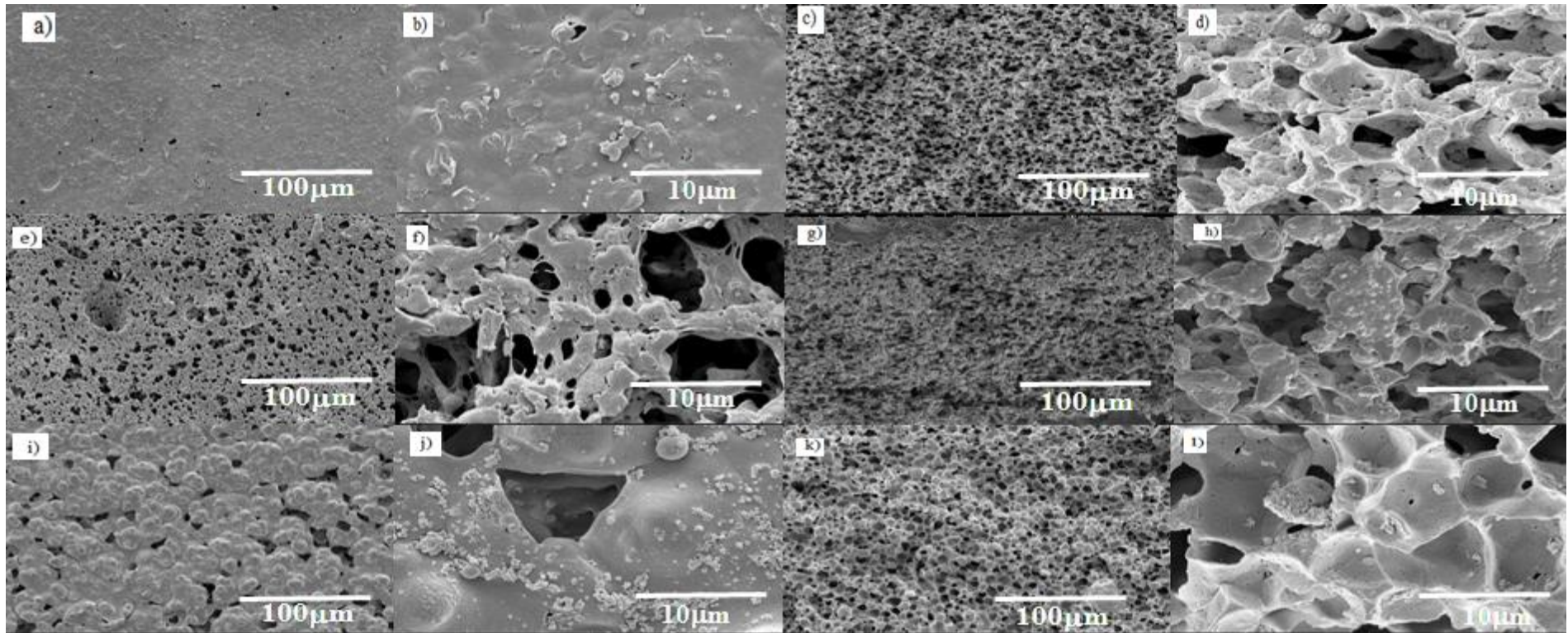


Figura 27 – Imagens de SEM da superfície e corte das membranas de HA/P(VDF-HFP) com as seguintes quantidades de HA: a) a d) 0.05 g; e) a h) 0.1g; i) a l) 0.2g

As imagens da figura 27 mostram que a membrana com 0.05 g de HA (figura 27a)) ao nível da superfície apresentam menos poros do que as membranas com 0.1 e 0.2 g de HA (figura 27e) e i)), contudo nestas últimas, os poros aparecem bem distribuídos ao longo da matriz. A dispersão das partículas não foi tão efetiva quanto nas membranas de MMT, e é evidente a presença de um grande número de aglomerados de partículas na superfície das mesmas. As membranas em corte apresentam todas elas uma porosidade homogênea e bem distribuída ao longo da matriz, e mais uma vez as partículas adsorventes alojadas nas cavidades dos poros e com tendência para aglomerar.

De um modo geral pode dizer-se que a inclusão das partículas adsorventes na matriz resulta num aumento global da porosidade, como se comprova no ponto seguinte (figura 28). Entre as membranas compósitas é de salientar que as partículas de MMT aparecem bem distribuídas ao longo da matriz polimérica, com exceção da membrana com 0.2 g de MMT, ao passo que as membranas com HA apresentam tendência para aglomerados de partículas em todas as membranas. É de realçar também que as partículas adsorventes tendencialmente e alojam nas cavidades dos poros o que proporciona um aumento da superfície de contacto entre as partículas e os iões de F^- a adsorver.

4.4 Porosidade

A porosidade é um fator importante, que vai influenciar a performance das membranas, quanto mais elevada for a porosidade maior será a área superficial de contacto com o adsorvente [47].

O gráfico da figura 28 mostra o valor da porosidade de cada uma das membranas calculada a partir da equação 4.

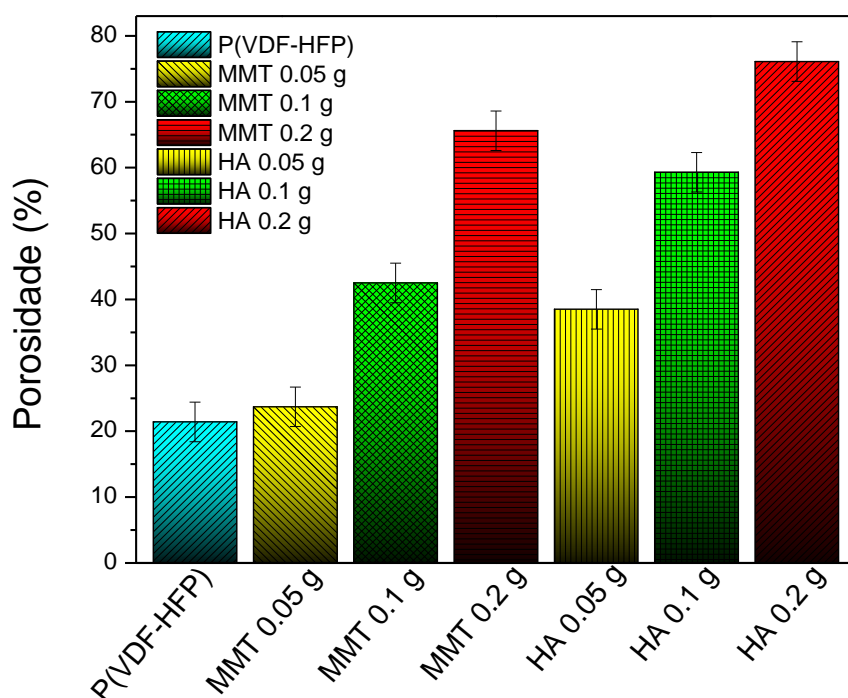


Figura 28 – Porosidade de todas as membranas preparadas.

No gráfico da figura 28, referente à porosidade, pode-se verificar que a membrana sem adsorventes apresenta o valor mais baixo de porosidade de aproximadamente 20 %, todas as membranas compósitas apresentam porosidades superior à membrana de P(VDF-HFP). Relativamente às membranas compósitas de MMT verifica-se que com o aumento da quantidade de adsorvente de 0.05 para 0.2 g a porosidade das membranas aumenta de ~ 24 para 66 %. As membranas de HA aumentam cerca de 37 %, com o aumento da massa de adsorvente 0.05 para 0.2 g. Estas variações estão de acordo com a literatura recente em membranas compósitas baseadas em polímeros da família do PVDF que tendencialmente aumentam a sua porosidade quando produzida na forma de compósitos [41, 48].

4.5 Fase polimérica

A figura 29 representa o espectro de FTIR-ATR das membranas poliméricas de P(VDF-HFP) sem adsorventes e compósitas com MMT e HA a diferentes concentrações.

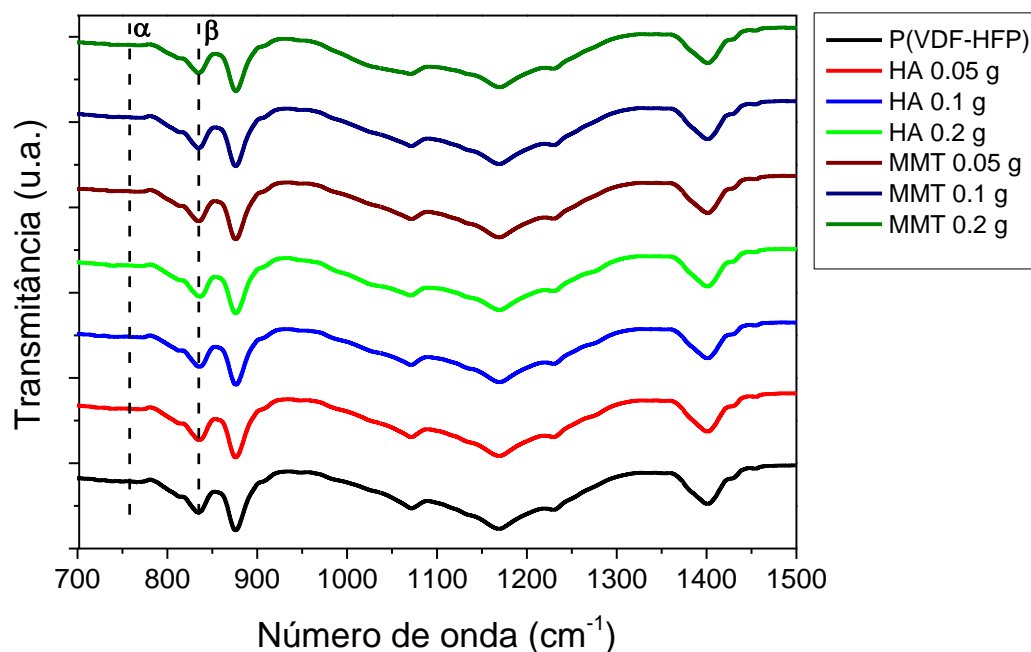


Figura 29 – Espectro de FTIR-ATR de todas as membranas processadas.

O espectro de FTIR-ATR da figura 29 mostra que todas as membranas apresentam uma banda intensa aos 877 cm^{-1} referente ao estreitamento simétrico das ligações C-C e deformação simétrica do plano das ligações C(F)-C(H)-C(F). A 1069 cm^{-1} observa-se uma banda de pouca intensidade alusiva ao estiramento simétrico das ligações C-F e à deformação assimétrica fora do plano das ligações CH_2 ; aos 1168 cm^{-1} é notória a banda correspondente ao estiramento simétrico das ligações CF_2 ; aos 1228 cm^{-1} observa-se a banda associada com o estiramento assimétrico das ligações CF_2 conjugado com a deformação assimétrica do plano das ligações CH_2 ; a banda de forte intensidade aos 1400 cm^{-1} diz respeito ao estreitamento das ligações C-F. Todas as bandas observadas são concordantes com a literatura [34, 49].

Em todos os espectros é também visível a banda característica da fase β a 838 cm^{-1} ao passo que a banda característica da fase α a 760 cm^{-1} é praticamente impercetível. Através da intensidade destas bandas determinou-se a percentagem de fase β presente nas

em todas membranas, seguindo o procedimento descrito no ponto 3.5.2 através da equação 3. Os resultados obtidos apresentam-se na figura 30.

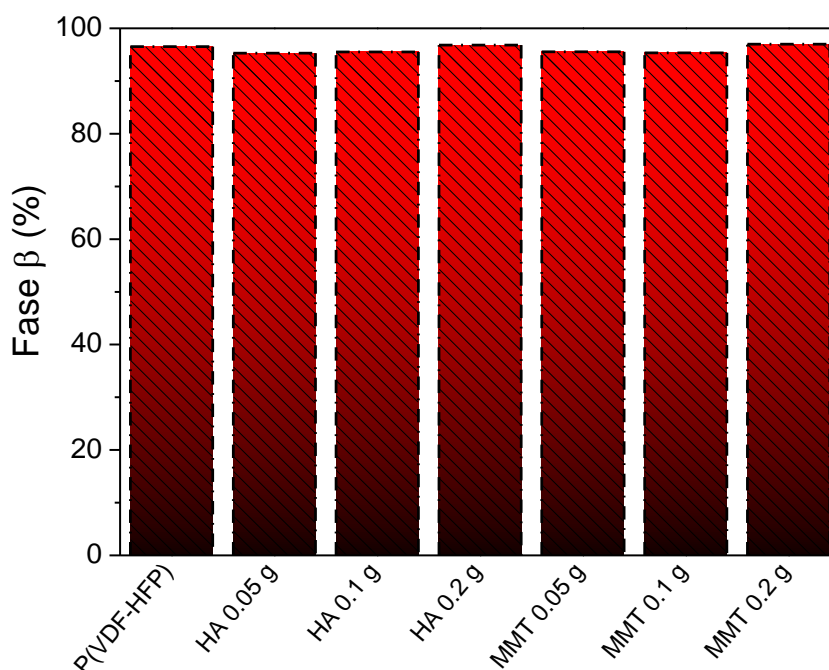


Figura 30 – Percentagem de fase β de todas as membranas poliméricas.

Pela análise do gráfico da figura 30 verifica-se que a fase β é predominante com valores acima de 90 % para todas as membranas. Por seu lado, e de acordo com análise efetuada no espectro de FTIR-ATR, a fase α é residual com valores abaixo dos 5 %. A inclusão de adsorventes e a variação da sua quantidade não provoca alterações na quantidade de fase β presente na amostra, sendo as diferenças registadas entre as membranas compósitas inferior a 2 %. É de salientar que a presença maioritária da fase do polímero com elevada polaridade (fase β) poderá contribuir positivamente no processo de adsorção dos iões F^- [41].

4.6 Permeabilidade e Fluxo

Na figura 31 apresenta-se o gráfico do fluxo em função da pressão calculado a partir da equação 5 descrita no ponto 3.5.4.

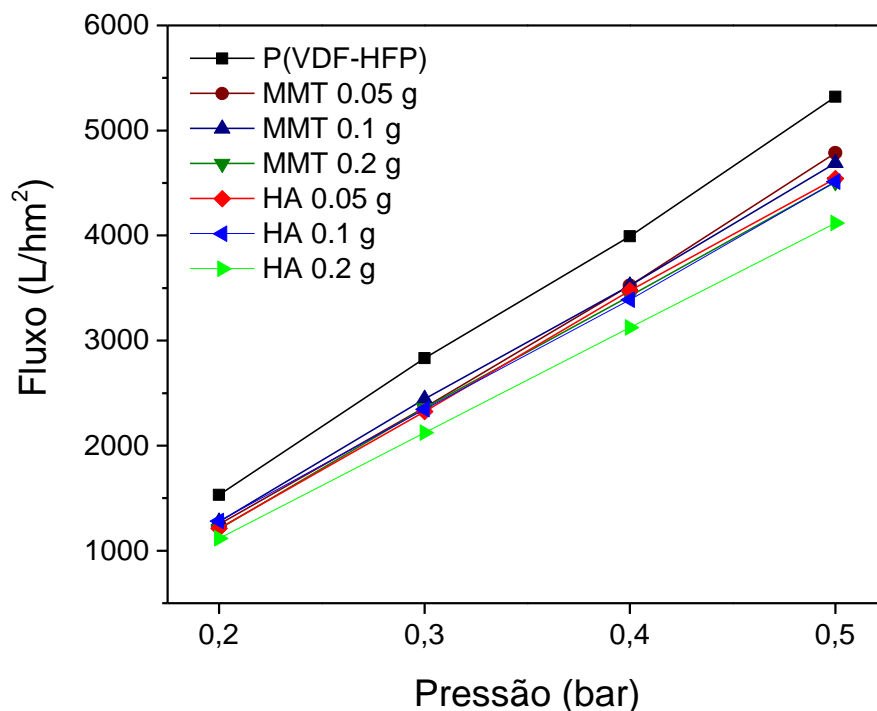


Figura 31 – Fluxo em função da pressão para todas as membranas poliméricas.

Pela análise do gráfico da figura 31 observa-se que a todas as membranas testadas apresentam um aumento linear do fluxo com o aumento da pressão, o que está de acordo com a literatura [41]. Por outro lado, verifica-se também que a membrana de P(VDF-HFP) sem adsorventes apresenta valores de fluxo mais elevados do que as membranas compósitas com MMT/P(VDF-HFP) e HA/P(VDF-HFP), o que também é concordante com a literatura [50], embora a variação da quantidade de partículas adsorventes na matriz não provoque variações significativas no fluxo das membranas, com a exceção da membrana de 0.2 g de HA que apresenta um fluxo mais baixo que as restantes para toda a gama de pressões medida.

Na tabela 3 estão representadas as permeabilidades para cada uma das membranas, determinadas a partir do gráfico da figura 31 de acordo com o procedimento apresentado no ponto 3.5.4.

Tabela 3 – Permeabilidade das membranas.

Membrana	Permeabilidade (L/hm²bar)
P(VDF-HFP)	1253.5
MMT 0.05 g	1177.0
MMT 0.1 g	1132.4
MMT 0.2 g	1097.9
HA 0.05 g	1113.8
HA 0.1 g	1074.3
HA 0.2 g	1001.3

Através da análise da tabela 3 verifica-se que a membrana do polímero puro apresenta o valor mais elevado de permeabilidade de 1253.5 L/hm²bar. As membranas compósitas apresentam permeabilidades mais baixas que diminuem gradualmente com o aumento da quantidade de partículas presentes na matriz para ambos os tipos de adsorventes. Entre as membranas compósitas, as de MMT/P(VDF-HFP) apresentam globalmente permeabilidades ligeiramente mais elevadas do que as membranas de HA/P(VDF-HFP), com um máximo de 1177.0 L/hm²bar para a membrana de 0.05 g de MMT, e um máximo de 1113.8 L/hm²bar para a membrana de 0.05 g de HA. Estas tendências estão de acordo com a literatura [41].

4.5 Eficiência de remoção de flúor

Por fim, foi avaliada a eficiência de remoção das membranas para verificar a capacidade das membranas produzidas na remoção de íões F⁻ de soluções aquosas. A figura 32 mostra a taxa de remoção da membrana de P(VDF-HFP) sem adsorventes e das membranas compósitas de MMT/P(VDF-HFP) após 2, 4 e 6 filtrações.

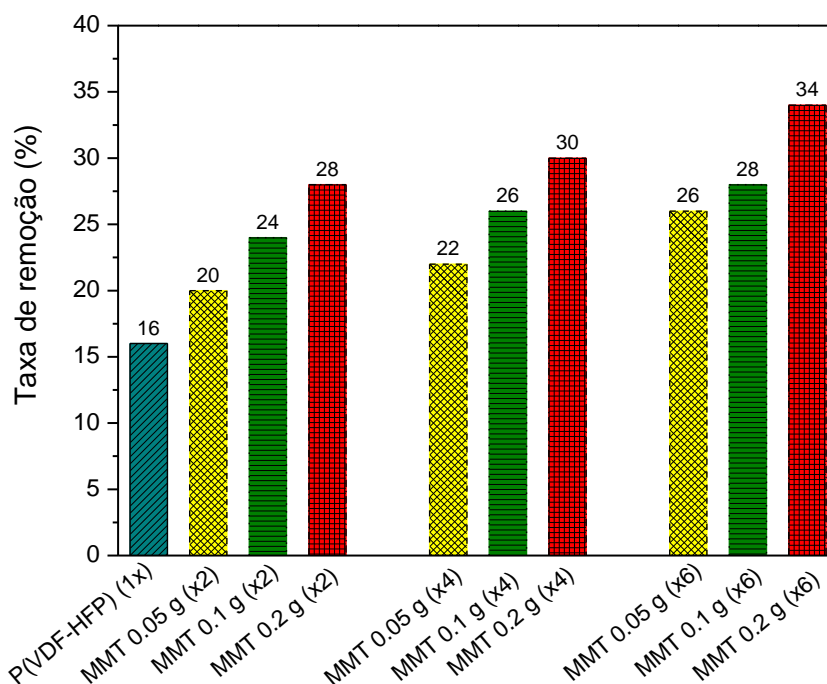


Figura 32 – Taxa de remoção das membranas de P(VDF-HFP) após 1 filtração e de MMT/P(VDF-HFP) após 2, 4 e 6 filtrações.

Pela análise da figura 32 verifica-se que a membrana de polímero sem adsorventes apresenta uma taxa de remoção de aproximadamente 16 %, o que pode ser atribuído à fase β eletroativa que promove a adsorção dos íons F^- na matriz do polímero [41]. Relativamente às membranas de MMT/P(VDF-HFP) verifica-se que para o mesmo número de filtrações, por exemplo 2, o aumento da massa de partículas na matriz aumenta a taxa de remoção de F^- de ~20 até 28 % para 0.05 e 0.2 g de MMT, respetivamente. Este comportamento indica que o rácio ideal entre partículas adsorventes e íões a adsorver está acima dos valores estudados neste trabalho. Por outro lado, aumentando o número de filtrações verifica-se o aumento da taxa de remoção de F^- , com máximos de 30 e 34 % para 4 e 6 filtrações, respetivamente, para a membrana com 0.2 g de MMT. Este registo indica que a diferença da taxa de remoção entre 2 e 6 filtrações é de apenas 4 %, o que sugere que após 2 filtrações o sistema atinge níveis de descontaminação de F^- próximos da sua capacidade efetiva de remoção. Por outro lado, após várias filtrações a membrana continua a ter a capacidade de remover íões F^- , contudo estudos complementares terão de ser feitos para aferir o número de reutilizações que o sistema permite.

A figura 33 mostra a taxa de remoção da membrana de P(VDF-HFP) sem adsorventes e das membranas compósitas de HA/P(VDF-HFP) após 2, 4 e 6 filtrações.

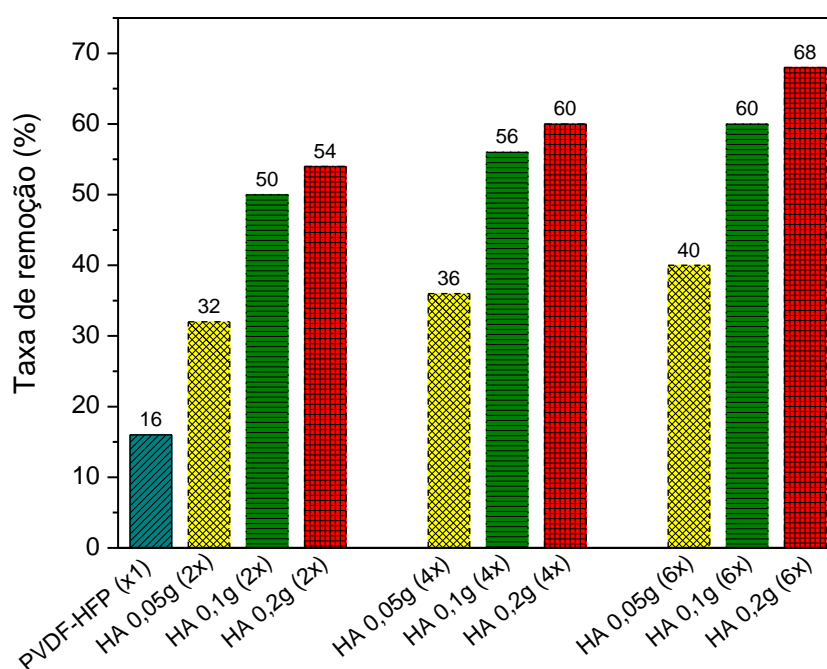


Figura 33 – Taxa de remoção das membranas de P(VDF-HFP) após 1 filtração e de HA/P(VDF-HFP) após 2, 4 e 6 filtrações.

O comportamento geral das membranas compósitas de HA/P(VDF-HFP) é semelhante aos das membranas de MMT/P(VDF-HFP), mostrando um aumento da taxa de adsorção com o aumento da quantidade de partículas na matriz e com o aumento do número de filtrações. No entanto, observa-se que a diferença registrada entre a taxa de remoção de F^- entre 2 e 4 filtrações é significativamente maior do que no caso das membranas de MMT/P(VDF-HFP), registrando-se diferenças de 18, 20 e 20 % para 0.05, 0.1 e 0.2 g, respectivamente. Por outro lado, as diferenças registradas entre 4 e 6 filtrações são significativamente menores para todas as membranas, o que sugere que após a 4ª filtração o sistema esteja próximo da sua capacidade máxima de remoção. Contudo, após várias filtrações a membrana continua a ter a capacidade de remover F^- da solução, no entanto estudos complementares terão de ser feitos para aferir o número de reutilizações que o sistema permite.

Comparativamente, as taxas de remoção das membranas de HA/P(VDF-HFP) são significativamente superiores às das membranas com MMT/P(VDF-HFP), tendo-se obtido um máximo de 68 % para membrana com 0.2 g de HA após 6 filtrações, enquanto que para as membranas MMT/P(VDF-HFP) o máximo foi de 34 % para a membrana com 0.2 g de MMT também após 6 filtrações.

Relativamente aos resultados obtidos para as partículas de MMT e HA diretamente em contato com a solução de F^- (figura 20) verifica-se que em ambos os casos à uma perda de eficiência significativa. Para as membranas de MMT/P(VDF-HFP) verificou-se uma diminuição de ~52 para 34 %, enquanto que para as membranas de HA/P(VDF-HFP) houve uma diminuição de ~100 para 68 % na taxa de remoção de F^- . Estas diminuições de cerca de 18 % (MMT) e 32 % (HA) devem-se à diminuição da área de superfície disponível para a reação das partículas quando imobilizadas dentro da matriz, o que conduz à diminuição da eficiência. Contudo, é importante realçar que o ião flúor é um elemento que apenas se torna perigoso quando consumido acima de determinados valores (1.5 ppm) pelo que os sistemas de remoção deste ião da água não necessitam de atingir taxas de remoção na ordem dos 100 % para serem considerados eficazes.

Deste modo, estes resultados permitirão afirmar que os sistemas estudados apresentam características adequadas para desenvolver sistemas de remediação de fluoretos de soluções aquosas com características ajustáveis à realidade do meio.

5. CONCLUSÕES

5.1 Conclusão

O consumo excessivo de flúor (F^-) presente nos recursos hídricos está na origem de doenças graves como as fluoroses dentária e óssea e atrasos cognitivos sobretudo em crianças. Estima-se que haja em todo o mundo 663 milhões de pessoas que continuam a beber águas impróprias para o consumo Humano. Tendo em conta o dramatismo destes números, este trabalho teve como principal objetivo a contribuir para o desenvolvimento de uma solução inovadora que dê resposta a este problema e que seja economicamente viável à escala mundial.

O trabalho exposto teve como principais objetivos a preparação de membranas de adsorvente/P(VDF-HFP) para a remoção de iões fluoreto da água, no entanto antes de introduzir o adsorvente na membrana foi necessário efetuar uma seleção entre alguns adsorventes sugeridos pela literatura. Várias experiências foram efetuadas para verificar eficiência de vários adsorventes e o efeito de parâmetros como a concentração, tempo de reação, temperatura e pH no seu desempenho, tendo concluído que as partículas de MMT e HA eram as mais efetivas, e particularmente as partículas de HA as menos suscetíveis aos parâmetros estudados.

Os dois adsorventes com maior eficiência foram imobilizados dentro de membranas poliméricas a fim de se produzirem filtros ativos para a remoção de F^- da água. As membranas foram caracterizadas e verificou-se influência que os adsorventes têm nas suas propriedades gerais. Ambas as partículas contribuíram para um aumento da porosidade e do tamanho de poro global das membranas, embora as partículas de MMT se apresentem melhor distribuídas do que as de HA que tendem a formar aglomerados.

Relativamente à estrutura das membranas verificou-se que a presença das partículas adsorventes não interfere na cristalização do polímero na sua fase β eletroativa. Quanto ao fluxo e permeabilidade das membranas diminuíram com a inclusão das partículas adsorventes na matriz polimérica.

A eficiência de remoção foi testada nas mesmas condições para todas e revelou que a taxa de remoção aumenta com o aumento da quantidade de partículas adsorventes na matriz, e ao mesmo o refluxo dos filtrados revelou um contínuo aumento da taxa de remoção e uma capacidade de reutilização das membranas até 6 utilizações. As taxas de remoção máximas foram de ~35 % para a membrana com 0.2 g de MMT ao fim de 6 filtrações, e de ~70 % para a membrana com 0.2 g de HA após 6 filtrações.

Em suma, os objetivos deste trabalho foram alcançados e estes resultados demonstram que os sistemas desenvolvidos neste estudo constituem um bom ponto de

partida para o desenvolvimento sistemas de remoção de F^- da água baseados no polímero P(VDF-HFP) (poli(fluoreto de vinilideno - hexafluorpropileno)) e nos adsorventes MMT (montmorillonita) e HA (hidroxiapatita). Os resultados obtidos atestam ainda a versatilidade destes materiais para desenvolver sistemas ajustáveis em função dos níveis de contaminação existentes e a descontaminação final pretendida.

5.2 Trabalho futuro

Depois de realizado este trabalho e comprovado o potencial que os sistemas estudados apresentam para serem empregues no desenvolvimento de sistemas de remoção do íon fluoreto de meios aquosos, podem identificar-se algumas hipóteses para trabalhos futuros que contribuam para a otimização de futuros dispositivos baseados nesta tecnologia.

Dada a superior eficiência demonstrada pelo sistema HA/P(VDF-HFP) será importante aprofundar o estudo sobre o tempo de reação necessário para que a reação de adsorção de F^- ocorra na superfície das partículas de HA. Aprofundar o estudo acerca da melhor relação entre a quantidade de partículas de HA e a concentração de F^- presente no meio será também importante no sentido de otimizar o sistema. A determinação mais exata do número de filtrações necessárias para atingir as taxas de remoção pretendidas, bem como do número de utilizações possíveis ajudará a otimizar a operacionalização das membranas.

Pese embora o sistema de MMT/P(VDF-HFP) apresente uma taxa de remoção inferior, a sua otimização, em moldes semelhantes, com vista ao desenvolvimento de sistemas que se destinem a intervenções em zonas onde as concentrações de F^- são inferiores constitui também uma interessante proposta de trabalho futuro.

Será também importante no futuro estabelecer as características que um sistema baseado nestes materiais deve ter para que possa ter a flexibilidade de adaptar às condições do meio, nomeadamente a concentração inicial de F^- e a final pretendida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. UNICEF. *Water, Sanitation and Hygiene*. 10-2016]; Available from: http://www.unicef.org/wash/3942_4456.html.
2. S.K. Jha and V.K. Mishra, *Fluoride and Arsenic in Groundwater: Occurrence and Geochemical Processes Controlling Mobilisation*, in *Innovative Saline Agriculture*, J.C. Dagar, P.C. Sharma, D.K. Sharma, and A.K. Singh, Editors. 2016, Springer India: New Delhi. p. 351-369.
3. M. Mohapatra, S. Anand, B. Mishra, D.E. Giles, and P. Singh, *Review of fluoride removal from drinking water*. *Journal of Environmental Management*, 2009. **91**(1): p. 67-77.
4. A. Strunecka, R.L. Blaylock, and O. Strunecky, *Fluoride, aluminum, and aluminofluoride complexes in pathogenesis of the autism spectrum disorders: A possible role of immunoexcitotoxicity*. *Journal of Applied Biomedicine*, 2016. **14**(3): p. 171-176.
5. M.T. Alarcón-Herrera, J. Bundschuh, B. Nath, H.B. Nicolli, M. Gutierrez, V.M. Reyes-Gomez, D. Nuñez, I.R. Martín-Dominguez, and O. Sracek, *Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation*. *Journal of Hazardous Materials*, 2013. **262**: p. 960-969.
6. OralAnswers. *A World Map Showing Naturally Fluoridated Water*. 10-2016]; Available from: http://www.oralanswers.com/wp-content/uploads/2010/02/OralAnswers_Worldwide_Fluoride_Distribution_Chart.png.
7. M. Vithanage and P. Bhattacharya, *Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation*. *Environmental Chemistry Letters*, 2015. **13**(2): p. 131-147.
8. K. Brindha and L. Elango, *Fluoride in groundwater: causes, implications and mitigation measures*. *Fluoride properties, applications and environmental management*, 2011: p. 111-136.
9. E. Indermitte, E. Karro, and A. Saavaa, *Tap water fluoride levels in Estonia*. *Fluoride*, 2007. **40**(4): p. 244.
10. F. Fordyce, K. Vrana, E. Zhovinsky, V. Povoroznuk, G. Toth, B. Hope, U. Iljinsky, and J. Baker, *A health risk assessment for fluoride in Central Europe*. *Environmental geochemistry and health*, 2007. **29**(2): p. 83-102.
11. F. Edition, *Guidelines for Drinking-water Quality*. *WHO chronicle*, 2011. **38**: p. 104-8.
12. A. Bhatnagar, E. Kumar, and M. Sillanpää, *Fluoride removal from water by adsorption—A review*. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **171**(3): p. 811-840.
13. D. Chakraborti, M.M. Rahman, A. Chatterjee, D. Das, B. Das, B. Nayak, A. Pal, U.K. Chowdhury, S. Ahmed, B.K. Biswas, M.K. Sengupta, D. Lodh, G. Samanta,

- S. Chakraborty, M.M. Roy, R.N. Dutta, K.C. Saha, S.C. Mukherjee, S. Pati, and P.B. Kar, *Fate of over 480 million inhabitants living in arsenic and fluoride endemic Indian districts: Magnitude, health, socio-economic effects and mitigation approaches*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology.
14. WorldHealthOrganization, *Fluoride in Drinking-water*, 2004.
 15. X. Fan, D.J. Parker, and M.D. Smith, *Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials*. Water Research, 2003. **37**(20): p. 4929-4937.
 16. L. Hammari, A. Laghzizil, P. Barboux, K. Lahlil, and A. Saoiabi, *Retention of fluoride ions from aqueous solution using porous hydroxyapatite: structure and conduction properties*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **114**(1): p. 41-44.
 17. G. Karthikeyan, A. Pius, and G. Alagumuthu, *Fluoride adsorption studies of montmorillonite clay*. Indian Journal of Chemical Technology, 2005. **12**(3): p. 263-272.
 18. L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, R. García, Y. Chebude, and I. Díaz, *Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water*. Separation and Purification Technology, 2013. **120**: p. 224-229.
 19. S. Ghorai and K.K. Pant, *Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina*. Separation and Purification Technology, 2005. **42**(3): p. 265-271.
 20. T. Wajima and J.F. Rakovan, *Removal of fluoride ions using calcined paper sludge*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013. **113**(3): p. 1027-1035.
 21. D. Tang and G. Zhang, *Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism*. Chemical Engineering Journal, 2016. **283**: p. 721-729.
 22. H.T. Madsen, *Membrane Filtration in Water Treatment*, in *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water* 2014, Elsevier Science.
 23. F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, and K. Li, *Progress in the production and modification of PVDF membranes*. Journal of Membrane Science, 2011. **375**(1-2): p. 1-27.
 24. J. Grey, *Organic photovoltaics: Strong absorption in stiff polymers*. Nature Materials, 2016. **15**(7): p. 705-706.
 25. L. Shi, R. Wang, Y. Cao, C. Feng, D.T. Liang, and J.H. Tay, *Fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes*. Journal of Membrane Science, 2007. **305**(1): p. 215-225.
 26. M.G. Buonomenna, L.C. Lopez, P. Favia, R. d'Agostino, A. Gordano, and E. Drioli, *New PVDF membranes: The effect of plasma surface modification on*

- retention in nanofiltration of aqueous solution containing organic compounds*. Water Research, 2007. **41**(19): p. 4309-4316.
27. M. Safarpour, V. Vatanpour, and A. Khataee, *Preparation and characterization of graphene oxide/TiO₂ blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance*. Desalination, 2016. **393**: p. 65-78.
 28. J.G. Lynam, G.I. Chow, C.J. Coronella, and S.R. Hiibel, *Ionic liquid and water separation by membrane distillation*. Chemical Engineering Journal, 2016. **288**: p. 557-561.
 29. J. André. *O maravilhoso mundo das membranas (2) - tipos de membranas*. [cited 10-2016; Available from: <http://delitodeopiniao.blogs.sapo.pt/o-maravilhoso-mundo-das-membranas-2-6824695>.
 30. S. Allgeier, B. Alspach, and J. Vickers, *Membrane filtration guidance manual*. United States Environmental Protection Agency, US, 2005.
 31. A.C. Sun, W. Kosar, Y. Zhang, and X. Feng, *A study of thermodynamics and kinetics pertinent to formation of PVDF membranes by phase inversion*. Desalination, 2013. **309**: p. 156-164.
 32. G.-d. Kang and Y.-m. Cao, *Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review*. Journal of Membrane Science, 2014. **463**: p. 145-165.
 33. L. Shi, R. Wang, Y. Cao, C. Feng, D.T. Liang, and J.H. Tay, *Fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes*. Journal of Membrane Science, 2007. **305**(1–2): p. 215-225.
 34. R. Sousa, J. Nunes-Pereira, J. Ferreira, C. Costa, A. Machado, M. Silva, and S. Lanceros-Mendez, *Microstructural variations of poly (vinylidene fluoride co-hexafluoropropylene) and their influence on the thermal, dielectric and piezoelectric properties*. Polymer Testing, 2014. **40**: p. 245-255.
 35. J. Ji, F. Liu, N.A. Hashim, M.R.M. Abed, and K. Li, *Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation*. Reactive and Functional Polymers, 2015. **86**: p. 134-153.
 36. P. Martins, A.C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications*. Progress in polymer science, 2014. **39**(4): p. 683-706.
 37. V.F. Cardoso, G. Botelho, and S. Lanceros-Méndez, *Nonsolvent induced phase separation preparation of poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) membranes with tailored morphology, piezoelectric phase content and mechanical properties*. Materials & Design, 2015. **88**: p. 390-397.
 38. T. Buer and J. Cumin, *MBR module design and operation*. Desalination, 2010. **250**(3): p. 1073-1077.

39. ZenaMembranes. *Products*. 10-2016]; Available from: <http://www.zena-membranes.cz/index.php/products/housed-module/single/48-gallery>.
40. Y. Jia, B.-S. Zhu, Z. Jin, B. Sun, T. Luo, X.-Y. Yu, L.-T. Kong, and J.-H. Liu, *Fluoride removal mechanism of bayerite/boehmite nanocomposites: Roles of the surface hydroxyl groups and the nitrate anions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015. **440**: p. 60-67.
41. H. Salazar, J. Nunes-Pereira, D.M. Correia, V.F. Cardoso, R. Gonçalves, P.M. Martins, S. Ferdov, M.D. Martins, G. Botelho, and S. Lanceros-Méndez, *Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/bayerite composite membranes for efficient arsenic removal from water*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **183**: p. 430-438.
42. A.K. Nayak, *Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview*. International Journal of ChemTech Research, 2010. **2**(2): p. 903-907.
43. J. Whitehouse, M. Chapman, D. Goodall, N. Steele, D. Luo, S. Bozic, R. Chance, B. Elliott, A. Clarke, and C. Eberhardt, *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*. Biological Identification: DNA Amplification and Sequencing, Optical Sensing, Lab-On-Chip and Portable Systems, 2014.
44. V. Sencadas, *Influência das condições de processamento na morfologia, microestrutura e fase cristalina do poli(fluoreto de vinilideno) e a sua relação com as propriedades mecânicas e dielétricas*, in Departamento de Física 2009, Universidade do Minho.
45. G. Dhoot, *Estimation of eugenol diffusion coefficient in LLDPE using FTIR-ATR flow cell and HPLC techniques* 2008: ProQuest.
46. G. Ramer and B. Lendl, *Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy*. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2013.
47. J. Nunes-Pereira, A.C. Lopes, C.M. Costa, L.C. Rodrigues, M.M. Silva, and S. Lanceros-Méndez, *Microporous membranes of NaY zeolite/poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) for Li-ion battery separators*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **689**: p. 223-232.
48. J. Nunes-Pereira, A.C. Lopes, C.M. Costa, R. Leones, M.M. Silva, and S. Lanceros-Méndez, *Porous Membranes of Montmorillonite/Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) for Li-Ion Battery Separators*. Electroanalysis, 2012. **24**(11): p. 2147-2156.
49. P. Kappen and J. Webb, *An EXAFS study of arsenic bonding on amorphous aluminium hydroxide*. Applied geochemistry, 2013. **31**: p. 79-83.
50. Y.-M. Zheng, S.-W. Zou, K.G.N. Nanayakkara, T. Matsuura, and J.P. Chen, *Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by a PVDF/zirconia blend flat sheet membrane*. Journal of Membrane Science, 2011. **374**(1-2): p. 1-11.